



**Nuno Miguel Dias
Vitorino**

**Cinética da transferência de calor em materiais com
mudança de fase**



**Nuno Miguel Dias
Vitorino**

**Cinética da transferência de calor em materiais com
mudança de fase**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor João Carlos de Castro Abrantes, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Apoio financeiro da FCT com a bolsa de doutoramento SFRH/BD/62598/2009 e com o projeto PTDC/CTM-ENE/2073/2012

o júri

presidente

Prof. Doutor José Carlos da Silva Neves
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Jorge Ribeiro Frade
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Luís Carlos Carrilho Gonçalves
Professor Associado com Agregação Aposentado da Faculdade de Engenharia da Universidade da Beira Interior

Doutor José Luís Barroso de Aguiar
Professor Associado com Agregação da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Vítor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor Szabolcs Varga
Professor Auxiliar Convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

A obtenção do grau de Doutor requer que o Aluno não só tenha confiança no trabalho que está a desenvolver mas também que acredite mais do que qualquer outro no sucesso do projeto que tem em mãos. Contudo, estes fatores são insuficientes para o sucesso do trabalho desenvolvido, uma vez que há uma série de circunstâncias que são proporcionadas por todos aqueles que rodeiam o Aluno, que sem elas a sua tarefa seria muito mais difícil.

Neste sentido, deixo aqui o meu maior agradecimento ao Professor Doutor Jorge R. Frade pelo permanente apoio na orientação, disponibilidade e paciência para as muitas e entusiasmantes discussões, que resultaram numa fonte de incentivo e de motivação, sem o qual não teria sido possível o amadurecimento das ideias que permitiram a realização deste trabalho.

Com um papel igualmente importante, quero manifestar o meu reconhecimento e apreço ao Professor Doutor João C.C. Abrantes pelo apoio e empenho com que sempre me acompanhou na condição de co-orientador do trabalho.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo agradeço pela disponibilização total das instalações dos laboratórios onde foram desenvolvidas a maior parte dos desenvolvimentos experimentais. Para além da instituição, a todos os seus docentes e técnicos que contribuíram positivamente para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia agradeço o suporte financeiro, através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/62598/2009 e do projeto Thermics PTDC/CTM-ENE/2073/2012.

Aos colegas e técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro pelo contributo que tiveram na realização de alguns ensaios.

A todos, o meu muito obrigado.

palavras-chave

materiais com mudança de fase, condutividade térmica, acumulação de energia, materiais celulares, emulsificação, auto-organização, critérios de seleção

resumo

É extensa a bibliografia dedicada a potenciais aplicações de materiais com mudança de fase na regulação térmica e no armazenamento de calor ou de frio. No entanto, a baixa condutividade térmica impõe limitações numa grande diversidade de aplicações com exigências críticas em termos de tempo de resposta curto ou com requisitos de elevada potência em ciclos de carga/descarga de calor latente.

Foram desenvolvidos códigos numéricos no sentido de obter soluções precisas para descrever a cinética da transferência de calor com mudança de fase, com base em geometrias representativas, i.e. planar e esférica. Foram igualmente propostas soluções aproximadas, sendo identificados correspondentes critérios de validação em função das propriedades dos materiais de mudança de fase e de outros parâmetros relevantes tais como as escalas de tamanho e de tempo, etc. As referidas soluções permitiram identificar com rigor os fatores determinantes daquelas limitações, quantificar os correspondentes efeitos e estabelecer critérios de qualidade adequados para diferentes tipologias de potenciais aplicações.

Os referidos critérios foram sistematizados de acordo com metodologias de seleção propostas por Ashby e co-autores, tendo em vista o melhor desempenho dos materiais em aplicações representativas, designadamente com requisitos ao nível de densidade energética, tempo de resposta, potência de carga/descarga e gama de temperaturas de operação. Nesta sistematização foram incluídos alguns dos compósitos desenvolvidos durante o presente trabalho.

A avaliação das limitações acima mencionadas deu origem ao desenvolvimento de materiais compósitos para acumulação de calor ou frio, com acentuada melhoria de resposta térmica, mediante incorporação de uma fase com condutividade térmica muito superior à da matriz. Para este efeito, foram desenvolvidos modelos para otimizar a distribuição espacial da fase condutora, de modo a superar os limites de percolação previstos por modelos clássicos de condução em compósitos com distribuição aleatória, visando melhorias de desempenho térmico com reduzidas frações de fase condutora e garantindo que a densidade energética não é significativamente afetada. Os modelos elaborados correspondem a compósitos de tipo *core-shell*, baseados em microestruturas celulares da fase de elevada condutividade térmica, impregnadas com o material de mudança de fase propriamente dito. Além de visarem a minimização da fração de fase condutora e correspondentes custos, os modelos de compósitos propostos tiveram em conta a adequação a métodos de processamento versáteis, reprodutíveis, preferencialmente com base na emulsificação de líquidos orgânicos em suspensões aquosas ou

outros processos de reduzidas complexidade e com base em materiais de baixo custo (material de mudança de fase e fase condutora). O design da distribuição microestrutural também considerou a possibilidade de orientação preferencial de fases condutoras com elevada anisotropia (p.e. grafite), mediante auto-organização.

Outros estágios do projeto foram subordinados a esses objetivos de desenvolvimento de compósitos com resposta térmica otimizada, em conformidade com previsões dos modelos de compósitos de tipo *core-shell*, acima mencionadas. Neste enquadramento, foram preparados 3 tipos de compósitos com organização celular da fase condutora, com as seguintes características e metodologias:

- i) compósitos celulares parafina-grafite para acumulação de calor, preparados *in-situ* por emulsificação de uma suspensão de grafite em parafina fundida;
- ii) compósitos celulares parafina- Al_2O_3 para acumulação de calor, preparados por impregnação de parafina em esqueleto cerâmico celular de Al_2O_3 ;
- iii) compósitos celulares para acumulação de frio, obtidos mediante impregnação de matrizes celulares de grafite com solução de colagénio, após preparação prévia das matrizes de grafite celular.

Os compósitos com esqueleto cerâmico (ii) requereram o desenvolvimento prévio de um método para o seu processamento, baseado na emulsificação de suspensões de Al_2O_3 em parafina fundida, com adequados aditivos dispersantes, tensioactivos e consolidantes do esqueleto cerâmico, tornando-o auto-suportável durante as fases posteriores de eliminação da parafina, até à queima a alta temperatura, originando cerâmicos celulares com adequada resistência mecânica.

Os compósitos desenvolvidos apresentam melhorias significativas de condutividade térmica, atingindo ganhos superiores a 1 ordem de grandeza com frações de fase condutora inferior a 10 % vol. ($4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), em virtude da organização *core-shell* e com o contributo adicional da anisotropia da grafite, mediante orientação preferencial.

Foram ainda preparados compósitos de armazenamento de frio (iii), com orientação aleatória da fase condutora, obtidos mediante gelificação de suspensões de partículas de grafite em solução aquosa de colagénio. Apesar da estabilidade microestrutural e de forma, conferida por gelificação, estes compósitos confirmaram a esperada limitação dos compósitos com distribuição aleatória, em confronto com os ganhos alcançados com a organização de tipo *core-shell*.

keywords

phase change materials, thermal conductivity, heat storage, cellular materials, emulsification, self organization, selection criteria

abstract

Potential applications of phase change materials in thermal regulations and heat or cold storage have been addressed extensively in the literature. However, low thermal conductivity limits a wide variety of prospective applications requiring short response time or high power delivery in charge/discharge of latent heat. These limitations determined the contents of this thesis.

One developed numerical codes to obtain solutions for the kinetics of heat transfer with endo/exothermic phase change, for representative geometries, i.e., for planar, spherical and cylindrical symmetries-. Simpler solutions were also derived for quasi steady state solutions, and one established criteria to validate these approximate solutions, based on properties of the phase change materials, and taking into account spatial and time scales. These solutions allowed one to identify the relevant factors, which determined those limitations, to quantify corresponding effects, and to establish quality criteria for different types of prospective applications.

These criteria were establish by analogy with generic selection guidelines proposed by Ashby and co-authors, seeking optimum performance for representative applications with specific main requirements in terms of power density, response time, power under latent heat changing/discharging, and temperature range. These selection maps include some of the phase change materials developed in the actual work.

The analysis of impact of kinetic limitations set the framework to develop composite materials for heat or cold storage, based on incorporation of a suitable highly thermal conducting phase on the phase change material. One developed models for the optimum spatial distribution of the highly conducting phase, to overcome percolation limits imposed by random distribution, and to seek enhanced thermal response for low fractions of the conducting phase, with minimum impact on energy density. The developed models correspond to core-shell composites, based on cellular microstructures of highly conducting phase impregnated with the phase change material. In addition to seeking minimization of the conducting phase and corresponding costs, the model composites were designed to facilitate versatile processing, with emphasis on methods based on emulsification of organic liquids in aqueous suspensions, or other processes of low complexity and based on low cost precursors (phase change material and thermal conductor). Design of these model composites also considered the possibility of preferential orientation of highly anisotropic thermal conductors (e.g. graphite), by self organization.

Other tasks of this work were determined by those objectives of development of latent heat storage composites with enhanced thermal response, in close agreement with predictions by the model

core-shell composites; this comprised development of 3 different types of composites with cellular organization of the highly thermal conducting phase, as follows:

- i) cellular paraffin-graphite composites for heat storage, prepared by emulsification of graphite suspensions in melted paraffin;
- ii) cellular paraffin-alumina latent heat storage composites, prepared by impregnation of cellular alumina ceramics with paraffin;
- iii) cellular composites for cold storage, prepared by impregnation of a cellular graphite skeleton with collagen aqueous solution.

Composites with cellular ceramic skeleton required development of a dedicated processing method, which was based on emulsification of alumina suspensions with melted paraffin; with the required additives (dispersant, tensioactive, and consolidation agent); this allowed preparation of a self-supported green ceramic skeleton, which did not collapse during subsequent steps of elimination of the paraffin phase and final firing at high temperatures, to obtain cellular ceramics with suitable mechanical strength.

The developed composites yielded very important gains in thermal response, reaching increase in thermal conductivity by more than one order of magnitude for volumes fractions of conducting phase in the order of 10 vol.% ($4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$); this can be ascribed to the core-shell organization with additional contribution of preferential orientation of highly anisotropic conductor (graphite).

One also developed composites for heat storage, with random distribution of conducting phase, by gelling graphite aqueous suspensions with additions of collagen. Collagen exerted the double effect as a dispersant for graphite in aqueous medium, and as gelling additive, yielding microstructural stability and shape consolidation. Yet, gains in thermal conductivity were rather small, when compared with corresponding composites with cellular organization of the conducting phase.

Índice

Lista de símbolos.....	v
Preâmbulo	1
1. Introdução	5
1.1. Propriedades e classificação dos PCM	7
1.1.1 Materiais com mudança de fase orgânicos.....	8
1.1.2 Materiais com mudança de fase inorgânicos.....	9
1.1.3 Materiais com mudança de fase eutéticos	10
1.1.4 Materiais com mudança de fase comerciais.....	10
1.1.5 Compósitos com mudança de fase.....	11
1.2. Aplicações dos PCM	11
1.3. Limitações dos PCM	12
1.4. Estratégias de melhoramento do desempenho de PCM.....	13
2. Modelos de transferência de calor	17
2.1. Cinética do transporte de energia	19
2.1.1 Transferência de calor na camada de PCM sólido	20
2.1.2 Transferência de calor da parede para o fluido frio	21
2.2. Imobilização das fronteiras móveis	23
2.3. Soluções numéricas	27
2.3.1 Cinética de solidificação com controle misto	27
2.3.2 Estabilidade e convergência	29
Geometria plana	29
Geometria esférica.....	31
2.4. Validade de soluções quase-estacionárias	33
2.4.1 Geometria plana.....	33
2.4.2 Geometria esférica	34
2.5. Extensão para geometria cilíndrica	38
2.6. Conclusões	39
3. Modelos físicos	41
3.1. Modelos para distribuição da fase condutora em série e em paralelo	41
3.2. Modelos para distribuição aleatória.....	41

3.3. Modelos para organização tridimensional da fase condutora.....	42
3.4. Modelos para orientação preferencial de fase condutora anisotrópica	45
4. Metodologias experimentais.....	49
4.1. Preparação de materiais.....	49
4.2. Caracterização física	50
4.3. Caracterização estrutural	50
4.4. Caracterização microestrutural	51
4.4.1 Microscopia eletrônica de varrimento.....	51
4.4.2 Estereologia	52
4.5. Caracterização térmica	53
4.5.1 Condutividade térmica.....	53
4.5.2 Calor latente	56
4.6. Caracterização elétrica	57
4.6.1 Espectroscopia de impedâncias.....	57
Fundamentos básicos	58
Análise por circuitos elétricos equivalentes	59
Montagem experimental para as medidas de impedância.....	62
4.6.2 Avaliação do desempenho dos compósitos	62
Estabilidade dos compósitos.....	62
Cinética da mudança de fase	63
4.6.3 Avaliação da construção em cerâmicos celulares	64
5. Compósitos de grafite celular	67
5.1. Preparação	68
5.2. Otimização das condições de preparação.....	68
5.3. Conclusões.....	73
6. Cerâmicos celulares.....	75
6.1. Preparação	77
6.2. Design microestrutural de cerâmicos celulares	79
6.3. Conclusões.....	82
7. Compósitos para acumulação de frio	85
7.1. Compósitos de grafite em solução de colagénio.....	85
7.1.1 Preparação.....	86

7.1.2	Caracterização estrutural e microestrutural.....	87
7.1.3	Desempenho térmico e estabilidade a ciclos.....	89
7.1.4	Avaliação da resposta transiente.....	91
7.1.5	Reanálise segundo o modelo aleatório.....	96
7.2.	Réplica Inversa.....	97
7.2.1	Preparação	97
7.2.2	Desempenho térmico e estabilidade a ciclos.....	98
7.2.3	Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas.....	102
7.3.	Conclusões	103
8.	Compósitos celulares para acumulação de calor	105
8.1.	Compósitos parafina-grafite.....	105
8.1.1	Caracterização estrutural e microestrutural.....	105
8.1.2	Desempenho térmico	108
8.1.3	Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas.....	109
8.1.4	Avaliação da resposta transiente.....	110
8.2.	Compósitos parafina-Al ₂ O ₃	113
8.2.1	Preparação	114
8.2.2	Impregnação	114
8.2.3	Desempenho térmico e estabilidade a ciclos.....	116
8.2.4	Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas.....	119
8.3.	Conclusões	120
9.	Critérios de qualidade para a seleção de PCM	121
9.1.	Requisitos para aplicações representativas	121
9.1.1	Caso I - Aplicações com requisitos de densidade energética.....	121
9.1.2	Caso II - Aplicações com requisitos de potência.....	125
9.1.3	Caso III - Aplicações com requisitos de tempo de resposta.....	129
9.2.	Conclusões	132
10.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	133
	Referências.....	137

Lista de símbolos

A – Área

ac – Corrente alterna

Al_2O_3 – Fórmula química do óxido de alumínio (alumina)

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise térmica gravimétrica

C – Capacidade

CO_2 – Fórmula química do dióxido de carbono

c_P – Capacidade térmica mássica

c_{Pw} – Capacidade térmica mássica do material da parede do reservatório

d – Diâmetro do célula

D – Diâmetro médio das cavidades celulares

DSC – Calorimetria de varrimento diferencial (*Differential scanning calorimetry*)

EI – Espectroscopia de Impedâncias

$E(t)$ – Potencial elétrico em função do tempo

E_0 – Amplitude do potencial elétrico

f_c – Fator de contração

f_{cr} – Fração crítica de fase condutora

f – Fração volúmica de fase condutora

f_{mix} – Combinação das limitações na transferência de calor do reservatório para o fluido

FTIR – Espectroscopia de infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

t_{exp} – Tempo experimental

h – Coeficiente de convecção

h^* – Coeficiente de convecção adimensional, número de Biot

H_2SO_4 – Fórmula química do ácido sulfúrico

HDPE – Polietileno de alta densidade

HNO_3 – Fórmula química do ácido nítrico

i – Unidade complexa

$I(t)$ – Corrente que atravessa o material em função do tempo

I_0 – Amplitude da corrente

k – Condutividade térmica

$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – Condutividade térmica do óxido de alumínio
 k_{amostra} – Condutividade térmica da amostra
 k_c – Condutividade térmica do compósito
 $k_{c,\text{max}}$ – Condutividade térmica máxima do compósito
 $k_{c,\text{min}}$ – Condutividade térmica mínima do compósito
 $k_{c,\text{par}}$ – Condutividade térmica do compósito com distribuição em paralelo da fase condutora
 $k_{c,\text{ser}}$ – Condutividade térmica do compósito com distribuição em série da fase condutora
 k_g – Condutividade térmica da grafite
 $k_{g,\text{max}}$ – Condutividade térmica máxima da grafite
 $k_{g,\text{min}}$ – Condutividade térmica mínima da grafite
 k_m – Condutividade térmica da matriz
 k_{PCM} – Condutividade térmica do PCM
 k_{ref} – Condutividade térmica da referência
 k_w – Condutividade térmica do material da parede do reservatório
 k_w^* – Condutividade térmica adimensional
 L – Espessura da parede do reservatório
 L^* – Espessura relativa entre a parede plana do reservatório e a camada de PCM
 L_A – Espessura da amostra
 L_{amostra} – Espessura da amostra
 L_{ref} – Espessura do material de referência
 m_1 – Massa seca
 m_2 – Massa impregnada
 m_3 – Massa imersa
MEV – Microscopia eletrônica de varrimento
 n – Fator de ajuste de um condensador
 N_2 – Fórmula química do azoto
 P – Porosidade
PCM – Material de mudança de fase (Phase change material)
PVC – Poli cloreto de vinilo
 Q – Pseudocapacidade
 Q_{gp} – Fluxo de calor em paralelo através das partículas condutoras

Q_{ser} – Fluxo de calor em série através das partículas condutoras
 r – Distância radial ao centro da esfera
 R – Raio externo da esfera
 $R_{Al_2O_3}$ – Resistência elétrica da alumina
 R_{col} – Resistência elétrica da solução de colagénio
 R_{comp} – Resistência elétrica dos compósitos
 R_e – Resistência elétrica
 R_{gp} – Resistência térmica da grafite com orientação em paralelo
 R_{gs} – Resistência térmica em série (partículas condutoras)
 R_{ms} – Resistência térmica em série (matriz)
 R_{ser} – Resistência térmica da grafite com orientação em série
 r_{SL} – Distância radial da fronteira sólido/líquido na geometria esférica
 r_{SL}^* – Distância radial adimensional da interface sólido/líquido em geometria esférica
 R_w – Raio interno da esfera
 s – Teor de amido
SBS – Estireno-butadieno-estireno
 t – Tempo
 T_c – Temperatura fria
TCI – Sigla do equipamento de medição de condutividade térmica (*C-Therm thermal conductivity analyser*)
 t_{dis} – Tempo de descarga
 T_f – Temperatura de fusão
 T_R – Temperatura no exterior da esfera
 T_{Rw} – Temperatura na parede exterior do reservatório esférico
 t_{tc} – Tempo teórico calculado
 v – Velocidade de agitação
 V^* – Razão entre o volume de suspensão e o de parafina
 V_d – Volume de desfloculante
 V_e – Volume de emulsão
VSG – *Variable space grid*
 x_t – Porosidade total
 V_{par} – Volume de parafina

V_{susp} – Volume de suspensão
 w – Distância radial adimensional em geometria esférica
 X – Espessura da camada plana de PCM
 X_{max} – Espessura máxima da camada plana de PCM
 x_o – Porosidade aberta
 Z – Distância radial adimensional do reservatório esférico
 Z^* – Impedância em coordenadas polares
 Z' – Parte real da impedância
 Z'' – Simétrico da parte imaginária da impedância
 Z_0 – Amplitude da impedância
 Z_C – Impedância total de um elemento capacitivo
 Z_{EFC} – Impedância de um elemento de fase constante
 Z_R – Impedância total de um elemento resistivo
 $\% dP/P$ – Percentagem de perda de peso

Símbolos gregos

α^* – Razão entre a difusividade térmica na parede do reservatório e do PCM
 α_w – Difusividade térmica do material da parede
 α – Difusividade térmica do PCM
 β – Constante de velocidade
 δw – Incremento adimensional de espaço no PCM
 δz – Incremento adimensional de espaço na parede do reservatório
 δ – Espessura da parede microestrutural
 $\delta \tau$ – Incremento adimensional de tempo
 $\delta \tau / \tau$ – Incremento (relativo) adimensional de tempo
 $\Delta T_{amostra}$ – Diferença de temperatura entre as paredes da amostra
 ΔT_{ref} – Diferença de temperatura entre as paredes do material de referência
 ΔT – Diferença de temperatura
 ϕ – Razão entre o calor específico do PCM e do seu calor latente, número de Stefan
 γ – Energia de superfície

η – Viscosidade absoluta
 φ – Constante de fase
 λ – Calor latente de fusão do PCM
 θ – Temperatura adimensional
 ρ_c – Massa específica do compósito
 ρ_{col} – Massa específica do colagénio
 ρ_l – Massa específica do líquido imersor
 ρ_w – Massa específica do material da parede do reservatório
 ρ – Massa específica do PCM
 $\rho_{grafite}$ – Massa específica da grafite
 ρ_{Al2O3} – Massa específica da alumina
 σ_c – Resistência mecânica à compressão
 σ – Condutividade elétrica
 τ – Tempo adimensional
 ω – Frequência angular
 ξ – Fração da camada de PCM solidificado em geometria plana
 ζ – Fração de PCM solidificado em geometria esférica

Preâmbulo

A sustentabilidade das sociedades modernas requer uma utilização racional e eficiente da energia. Assiste-se, por isso, a uma aposta crescente no desenvolvimento de novas tecnologias para melhorar os atuais sistemas de conversão de energia e para otimizar a eficiência dos sistemas de acumulação existentes. Neste enquadramento, tem sido avaliado o potencial de utilização de materiais com mudança de fase (PCM, da designação inglesa - *Phase Change Materials*) em sistemas de acumulação de calor e de frio. Contudo, a baixa condutividade térmica típica da maioria destes materiais impõe limitações cinéticas aos processos de transferência de calor. Por este motivo, este trabalho teve como principais objetivos estudar e superar as limitações cinéticas de carga/descarga de calor latente, comuns na maioria dos materiais de mudança de fase mais promissores. Para tal recorreu-se não só à inclusão de uma fase de elevada condutividade térmica, mas também foram desenvolvidas estratégias inovadoras de organização dessa fase condutora, para otimização da condutividade térmica com baixos teores de fase condutora. Neste sentido, o programa de trabalhos teve os seguintes objetivos:

i) desenvolver métodos numéricos robustos para descrever os processos de transferência de calor, e subsequente validação de soluções simplificadas, para criação de mapas de qualidade para a seleção de PCM;

ii) desenvolver modelos físicos para simular a resposta térmica dos materiais, e usá-los para definir estratégias de melhoramento do desempenho dos PCM;

iii) desenvolver metodologias para obtenção de compósitos com organização microestrutural, contendo um PCM e uma fase condutora com condutividade térmica muito superior, de forma a assegurar melhor desempenho térmico com baixos teores de fase condutora sem prejuízo significativo do calor latente ou outras propriedades físicas do PCM;

iv) desenvolver metodologias que garantam estabilização de forma e inibição de processos de degradação por sedimentação ou alterações microestruturais.

Atendendo à variedade de conceitos envolvidos adotou-se uma estrutura baseada em 10 capítulos: Introdução, Modelos de transferência de calor, Modelos físicos, Metodologias experimentais, Compósitos de grafite celular, Cerâmicos celulares, Avaliação de compósitos para acumulação de frio, Avaliação de compósitos celulares para

acumulação de calor, Critérios de qualidade para a seleção de PCM, e finalmente as Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

A Introdução apresenta aspectos gerais em termos de classificação, propriedades, aplicações tecnológicas associadas aos sistemas de acumulação de calor/frio, limitações dos PCM e ainda estratégias propostas na literatura para as superar.

No capítulo de Modelos de transferência de calor encontram-se descritos modelos usados no estudo da cinética de solidificação de PCM em geometria planar e esférica. Para além disso, este capítulo estabelece condições de aplicabilidade de soluções quase-estacionárias, caracterizadas pela sua simplicidade, e que podem ser usadas para simular a utilização de PCM em aplicações representativas.

O estudo de PCM para aplicações de acumulação de energia térmica obriga a um correto conhecimento dos processos de transferência de calor. Contudo, é também necessário conhecer e dominar as estratégias a utilizar para melhorar o desempenho destes materiais. Por esta razão, o capítulo 3 apresenta modelos de condução térmica em compósitos, com diferentes tipos de organização da fase condutora, tendo estes modelos servido como diretrizes para a preparação dos compósitos desenvolvidos nos capítulos seguintes.

Atendendo à diversidade de conceitos de preparação de materiais utilizados, optou-se por fazer a descrição dos procedimentos de preparação em capítulos independentes. Por este motivo, o capítulo 4, Metodologias experimentais, descreve apenas as técnicas/metodologias gerais utilizadas para caracterizar os compósitos do ponto de vista físico, estrutural, microestrutural, térmico e elétrico.

Nos capítulos 5 e 6 são apresentadas não só as estratégias de preparação de compósitos celulares de grafite e de cerâmicos celulares, mas também os procedimentos adotados para otimizar as condições de preparação. Estes últimos, após impregnação prévia, dão origem a compósitos de cerâmicos celulares para acumulação de calor.

Nos capítulos 7 e 8, são avaliados os efeitos causados pela fase condutora no desempenho térmico dos compósitos, com base nos modelos físicos apresentados no capítulo 3 e enquadrados com aplicações representativas.

As soluções encontradas no capítulo 2, Modelos de transferência de calor, também serviram de base para a definição de Critérios de qualidade para a seleção de PCM, capítulo 9, onde foram utilizadas as propriedades físicas relevantes de um grande número

de materiais de mudança de fase existentes, para construir mapas de qualidade de forma a avaliar a potencial utilização de materiais de mudança de fase em diferentes aplicações. Nestes mapas foram também incluídos compósitos desenvolvidos durante este projeto, para avaliar o seu enquadramento com aplicações representativas. Por último são sintetizadas as principais conclusões e sugeridas ideias a explorar em trabalhos futuros na área do desenvolvimento de materiais para acumulação de energia sob a forma de calor latente.

1. Introdução

A invenção da máquina a vapor no final do século XVII, conduziu à Revolução Industrial em meados do século XVIII, criando condições para a industrialização dos processos produtivos e originando uma nova dimensão das necessidades energéticas mundiais.

Nos últimos três séculos, o crescimento da população, os avanços tecnológicos e o aparecimento de economias emergentes, conduziram a um problema energético dinâmico devido à crescente escassez dos recursos energéticos de natureza fóssil que sustentam grande parte das necessidades energéticas e uma grande diversidade de produtos sintéticos baseados na petroquímica. Por outro lado, há cada vez mais evidências científicas, de que o sistema energético atual, por libertar grandes quantidades de gases de efeito de estufa, está a provocar mudanças climáticas no nosso planeta, com implicações que atualmente já são avaliáveis e que no futuro serão imprevisíveis.

Assim, a atual conjuntura energética mundial faz com que as indústrias e os centros de investigação apostem cada vez mais no desenvolvimento de soluções, não só para melhorar os atuais sistemas de conversão, mas também para otimizar a eficiência dos sistemas de acumulação existentes.

A eficiência dos sistemas de armazenamento tem elevada importância pois muitas vezes existe um desfasamento temporal entre o fornecimento/produção e a utilização da energia, pela imprevisibilidade de fontes renováveis (p.e energia eólica), ciclos diurnos (energia solar fotovoltaica ou térmica) ou carácter sazonal (recursos hidroelétricos). Deste modo, a viabilidade das energias renováveis necessita das correspondentes tecnologias de armazenamento, para permitir a utilização da energia desfasada da produção.

Convencionalmente, a energia pode ser armazenada sob a forma de energia mecânica, elétrica, termoquímica e térmica [1, 2]. O armazenamento de energia mecânica é tipicamente efetuado sob a forma energia potencial gravítica, ex.: água nas albufeiras das barragens, sob a forma de ar comprimido ou ainda sob a forma de energia cinética rotacional, como é o caso das *Flywheels* [2, 3]. A energia elétrica é largamente utilizada à escala global, com taxas de crescimento muito superiores à utilização direta de combustíveis, sendo muitas vezes uma fonte de grandes desperdícios por acentuadas flutuações na produção, consumo e desfasamento dos correspondentes picos. Por esta

razão, é comum utilizar baterias ou outros sistemas eletroquímicos para armazenar energia elétrica proveniente de excessos de produção como é o caso das turbinas de vento e painéis fotovoltaicos em períodos de baixo consumo [2]. Nos sistemas termoquímicos, o armazenamento corresponde à ocorrência de reações redox, sendo a quantidade de energia armazenada dependente da energia livre da reação global, da eficiência da conversão eletroquímica e do grau de conversão [2, 3].

Finalmente, os sistemas em estudo, baseiam-se no armazenamento de energia térmica. Esta pode estar associada ao calor sensível do material, ao calor latente de transições de fase (sólido-sólido ou sólido-líquido) ou na combinação de ambos [1-4], sendo que os materiais que combinam ambas as formas de armazenamento possuem a designação de materiais com mudança de fase. A

Fig.1.1, compara a quantidade de energia armazenada sob a forma de calor latente, com a energia associada ao calor sensível. Note-se que desde um estágio inicial até à temperatura de fusão o material armazena energia sob a forma de calor sensível. Ao atingir a temperatura de fusão, a mudança de estado físico permite a acumulação de uma grande quantidade de calor latente a temperatura praticamente constante. O calor latente armazenado é geralmente várias ordens de grandeza superior ao calor sensível [1, 3, 5].

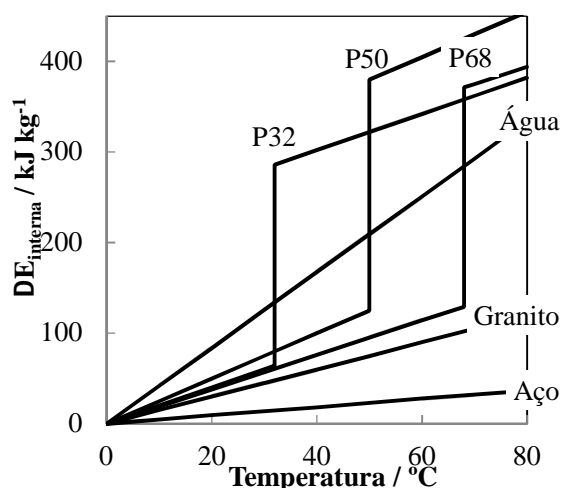


Fig.1.1 – Comparação entre a quantidade de energia armazenada sob a forma de calor sensível e calor latente em diferentes materiais, onde P32, P50 e P68 representam parafinas com pontos de fusão de 32, 50 e 68 °C respetivamente.

O estudo dos PCM começou na década de 40 por intermédio dos pioneiros Telkes e Raymond [5]. Na altura os seus trabalhos não receberam grande importância, mas a crise energética que decorreu entre o final dos anos 70 e início dos anos 80 despertou o interesse

pelo armazenamento de calor em PCM e pela sua utilização em sistemas de regulação térmica. O interesse neste tipo de materiais cresceu de tal ordem que, de acordo com a literatura recente, desde a década de 70 já foi avaliado o potencial de utilização como PCM de cerca de 20000 substâncias [3, 5].

Assim, a utilização de PCM pode ter um papel fundamental no armazenamento de energia térmica, nomeadamente em condições onde exista um desfasamento temporal entre picos de produção/acumulação e de utilização, incluindo a componente calorífica de sistemas de cogeração. Contudo muitas potenciais aplicações são afetadas por limitações cinéticas de carga e/ou de descarga associadas à baixa condutividade térmica deste tipo de materiais. Neste enquadramento, este trabalho teve como principal objetivo o estudo e a melhoria da cinética dos processos de transferência de calor em PCM.

1.1. Propriedades e classificação dos PCM

Muitos dos materiais estudados para utilização em sistemas de acumulação de energia com mudança de fase foram excluídos por terem densidade energética insuficiente (por unidade de massa ou de volume), elevada variação de volume na transição de fase, ocorrência de sobreaquecimento ou subarrefecimento na fusão/solidificação, instabilidade química, inflamabilidade, ação corrosiva sobre os reservatórios e ainda devido ao seu custo [4, 5]. Assim, os PCM para serem usados em sistemas de armazenamento de energia, para além de terem de obedecer a requisitos de ordem económica, como abundância, disponibilidade e custo, devem possuir propriedades térmicas, físicas, químicas e cinéticas que viabilizem a sua utilização, ver Tabela 1.1.

Tabela 1.1-Propriedades térmica, físicas, químicas e cinéticas mais relevantes na seleção de PCM.

Propriedades térmicas	Propriedades físicas	Propriedades químicas	Propriedades cinéticas
Temperatura de fusão	Estabilidade equilíbrio de fases	Estabilidade química	Sobrarrefecimento
Calor latente de fusão	Densidade	Compatibilidade	
Condutividade térmica	Expansão térmica	Baixa toxicidade	Velocidade de cristalização
Calor sensível	Pressão de vapor	Baixo risco de inflamação/explosão	

A existência de um elevado número de materiais com potencial para serem usados na acumulação de calor, obriga a que a sua classificação seja rigorosa e coerente. Por isso,

são várias as propostas de classificação existentes na literatura [5, 6], onde tipicamente os PCM são classificados em orgânicos, inorgânicos, eutéticos e comerciais. Contudo, atendendo à natureza dos materiais estudados e desenvolvidos no âmbito do trabalho, será adicionada uma classe de PCM compósitos que engloba materiais com distribuição aleatória da fase condutora, organização microestrutural (p.e. microestruturas celulares) e ainda emulsões e suspensões, Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Classificação dos PCM.

Orgânicos	Inorgânicos	Eutéticos	Comerciais	Compósitos
- Parafinas; - Ác. gordos; - Outros.	- Sais; - Metais.	- Orgânico - Orgânico; - Inorgânico - Inorgânico; - Orgânico - Inorgânico.	- Rubitherm; - Climator; - Cristopia; - Etc.	- Distribuição aleatória; - Organização microestrutural; - Emulsões de PCM; - Suspensões de PCM.

1.1.1 Materiais com mudança de fase orgânicos

A família dos PCM orgânicos é rica em materiais com propriedades físicas variadas, fazendo desta família a que possui maior número de materiais com potencialidades para serem usados em sistemas de armazenamento de energia. Ainda assim, muitos foram desprezados devido ao elevado nível de toxicidade, instabilidade à temperatura de trabalho e baixo ponto de inflamação [1, 5].

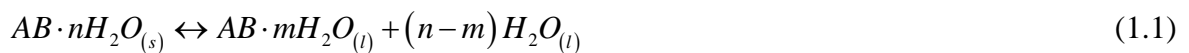
Dos PCM orgânicos destacam-se as parafinas (hidrocarbonetos saturados de fórmula química genérica C_nH_{2n+2} , em que n representa o número de átomos de carbonos presentes na molécula), não só pelo seu baixo custo e natureza não corrosiva, mas principalmente devido à gama alargada de temperatura de fusão desde condições criogénicas ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) até algumas centenas de $^{\circ}\text{C}$ e com calor latente de fusão na gama 100-400 kJ kg^{-1} [2, 6]. Apesar das vantagens, a sua utilização em sistemas de armazenamento de energia térmica está condicionada pela sua: i) baixa condutividade térmica que afeta a velocidade do processo de transferência de energia, ii) tendência para infiltrar reservatórios de natureza polimérica, iii) elevada variação de volume entre as fases sólida e líquida, iv) possibilidade de ocorrência de inflamação em condições de temperatura desajustadas. Para além das parafinas destacam-se também os ácidos gordos (com fórmula química genérica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$), cujas principais características se assemelham às parafinas, sendo as

suas principais desvantagens a maior tendência corrosiva, provocado pelo carácter ácido, e preço 2-3 vezes superior ao das parafinas [1].

1.1.2 Materiais com mudança de fase inorgânicos

Os PCM inorgânicos são normalmente subdivididos em dois grandes grupos, sais (hidratados ou anidros) e metais. As suas principais vantagens são o elevado calor latente de fusão, condutividade térmica mais de duas vezes superior à dos PCM orgânicos, menores variações relativas de volume na mudança de estado físico e elevada estabilidade a ciclos térmicos [5].

Os sais hidratados são sólidos cristalinos de fórmula química geral $AB \cdot nH_2O$ (onde A e B representam respetivamente o catião e o anião que compõem a molécula, e n o número de moléculas de água que fazem parte da estrutura da molécula). A transição sólido-líquido dos sais hidratados está relacionada com a desidratação parcial ou total, segundo as seguintes equações químicas [1, 2]:



Um dos problemas da maioria dos sais hidratados é o carácter incongruente da sua fusão causado pela libertação de quantidades insuficientes de água de cristalização para dissolver a fase sólida, promovendo a separação por sedimentação da fase mais densa. Para além da fusão incongruente, têm velocidade de nucleação bastante baixa, promovendo muitas vezes o subresfriamento do líquido antes do início da cristalização da fase sólida. Porém, esta limitação é tipicamente contornada pela adição de um agente de nucleação para iniciar a formação de cristais [2].

Para além dos sais hidratados, existem PCM inorgânicos de natureza metálica, que não devem ser descartados, desde que a temperatura de fusão cumpra os requisitos da aplicação. Estes possuem um elevado calor latente por unidade de volume ($> 10^3 \text{ MJ m}^{-3}$), elevada condutividade térmica e baixo calor específico. No entanto, a gama de temperaturas de fusão (relativamente elevadas), a elevada massa específica (tipicamente na gama $2000\text{-}10000 \text{ kg m}^{-3}$) e o elevado custo específico dos metais fazem com que sua utilização seja limitada [3, 5].

1.1.3 Materiais com mudança de fase eutéticos

Um material de mudança de fase eutético resulta de sistemas com dois ou mais componentes com fusão congruente. Os eutéticos têm propriedades físicas na gama dos PCM orgânicos e inorgânicos. Contudo possuem as vantagens das transformações invariantes, i.e., sem alteração de temperatura e com formação/fusão simultânea dos cristais de ambas as fases, sem heterogeneidades macroscópicas, evitando limitações cinéticas relacionadas com a sua separação [2].

1.1.4 Materiais com mudança de fase comerciais

A criação de um grupo de PCM com a designação de materiais comerciais pode não ser consensual uma vez que na grande maioria dos casos estes materiais são orgânicos ou inorgânicos como as parafinas ou os sais hidratados. Contudo, devido ao enquadramento de produção sob a forma de cilindros, esferas de polipropileno, polietileno, polioleofinas ou aço inoxidável, são aqui agrupados como PCM comerciais.

Apesar da procura emergente de PCM para aplicações específicas, desde 1990 poucas empresas a nível mundial se dedicaram à comercialização massiva deste tipo de materiais. Na Tabela 1.3 encontram-se as principais empresas que atuam neste ramo, assim como os seus principais tipos de aplicações representativas.

Tabela 1.3 – Síntese das principais empresas que comercializam e instalam aplicações com PCM. Informações obtidas nos sites das empresas.

Empresa	País	Aplicações representativas
Cristopia Energy Systems	França	PCM em várias configurações para acumulação de frio.
TEAP Energy	Austrália	PCM (-50 a 90 °C) para climatização, controlo, estabilização de temperatura e eletrónica.
Rubitherm GmbH	Alemanha	PCM (-4 a 82 °C) para sistemas de aquecimento, climatização e estabilização de temperatura.
EPS Ltd.	Reino Unido	PCM (-100 a 150 °C) para climatização, arrefecimento e estabilização da temperatura.
PCM Thermal Solutions	E.U.A.	Dimensionamento e desenvolvimento de soluções com PCM
Climator,	Suécia	PCM (-20 a 70 °C) para sistemas de aquecimento e estabilização de temperatura.
Mitsubishi C. Corporation	Japão	Sistemas de aquecimento e estabilização de temperatura.
Sofrigam	França	Embalagens de PCM para estabilização de temperatura (-30 a 30 °C).
Cryopak	E.U.A.	
PCM Products	R.Unido	Várias configurações, para acumulação de calor ou de frio.
Axima refrigeration	França	Dimensionamento e instalação de sistemas de produção/acumulação de frio (gelo).
Ice Energy Tech.	E.U.A.	
Microtek	E.U.A.	PCM (-30 a 50 °C) encapsulados com diferentes dimensões.
BASF Chemicals	E.U.A.	Produção de PCM microencapsulados.

1.1.5 Compósitos com mudança de fase

Os PCM compósitos resultam das alterações introduzidas nos PCM comuns (orgânicos e inorgânicos) para melhorar o seu desempenho no sentido de superar as limitações cinéticas dos PCM (Ver secção 1.3 Limitações dos PCM). Além da infiltração de matrizes condutoras muito porosas (geralmente metálicas) com o PCM, a estratégia mais comum baseia-se na dispersão de uma fase de elevada condutividade na matriz de PCM. No entanto, o desenvolvimento deste conceito requer a supressão da sedimentação, estabilização de forma, e organização microestrutural para otimização da condução térmica.

Muitos desenvolvimentos recentes apostam no conceito alternativo de circulação de fluidos de acumulação de calor, baseados em emulsões/suspensões do PCM numa fase líquida contínua [7-20]. À semelhança dos PCM comuns, as suspensões ou emulsões combinam o armazenamento na forma de calor sensível (do PCM e da fase contínua) com o calor latente da fase PCM. Estes conceitos têm sido estudados principalmente para aplicações onde seja necessário transportar um fluido acumulador de frio (ex.: chillers). Este conceito permite arrefecimento mais rápido por combinação de acumulação de calor latente e transporte do fluido de arrefecimento, assegurando elevada velocidade de descarga do calor latente principalmente quando a relação entre a área específica e o volume de fase dispersa é elevada.

1.2. Aplicações dos PCM

A capacidade dos PCM armazenarem elevadas quantidades de energia térmica a temperatura praticamente constante faz com que a aplicação destes materiais seja muitas vezes equacionada. Contudo, a utilização de um PCM específico numa dada aplicação está dependente dos seus requisitos energéticos e/ou da sua velocidade de descarga. Neste contexto, as aplicações de PCM em sistemas de armazenamento de energia térmica podem dividir-se em três tipos:

- i) Aplicações com requisitos de densidade energética;
- ii) Aplicações com requisitos de potência;
- iii) Aplicações com requisitos de tempo de resposta.

A Tabela 1.4 enquadra várias aplicações com potencial para utilização de PCM com os seus requisitos. Das aplicações apresentadas, destaca-se a necessidade de elevadas densidades energéticas na maioria das aplicações, sendo que a principal diferença entre elas é o requisito de condutividade térmica dos PCM.

Quando se visa a climatização de espaços ou proteção térmica, o principal requisito é conseguir a maior quantidade de energia possível por unidade de volume, de preferência com baixas condutividades térmicas. Por outro lado, aplicações destinadas a dissipar rapidamente picos de energia ou utilizar energia armazenada, para além da necessidade de energia acumulada, a condutividade térmica passa a ser um fator importante devido à sua influência na cinética do processo de libertação da energia armazenada no PCM.

Tabela 1.4 – Principais requisitos para diferentes tipos de aplicações de PCM.

Aplicação	Requisito		
	Densidade energética	Potência	Tempo de resposta
Climatização/conforto térmico de: i) Edifícios [3, 21]; ii) Veículos [2, 4]; iii) Estufas [22, 23]; iv) Ar condicionado [24]	✓		
Fornos Solares [3, 25]	✓		
Proteção térmica de: i) Alimentos [1, 4]; ii) Produtos/equipamentos de medicina [1, 3]; iii) Dispositivos eletrónicos [1, 3].	✓		
Armazenamento de energia para: i) Sistemas solares térmicos [26, 27]; ii) Aquecimento de águas sanitárias [26, 27]; iii) Bancos de frio [4, 28]; iv) Centrais solares de produção de energia [1, 4].	✓	✓	
Dissipação de energia em: i) Sistemas eletrónicos [1, 4]; ii) Reações químicas exotérmicas [1, 3].			✓

1.3. Limitações dos PCM

O armazenamento de energia térmica utilizando materiais com mudança de fase tem vindo a ser estudado ao longo dos últimos 25-30 anos, focalizando-se na viabilidade de utilizar materiais orgânicos, inorgânicos e até metálicos em sistemas de armazenamento de energia [2]. Neste contexto, Cabeza et al. [29-31] testaram o impacto de utilizar um PCM de natureza inorgânica (eg: nitrato de zinco hexahidratado, hidrogénofosfato de sódio

dodecahidratado, cloreto de cálcio hexahidratado, acetato de sódio trihidratado) na corrosão de reservatórios de diferentes materiais (alumínio, latão, cobre, aço e aço inoxidável). Contudo, Hadjieva [22] e Gibbs [32] mostram que as parafinas são o PCM com melhor desempenho ao nível da estabilidade térmica, resistência à degradação provocada pelos ciclos térmicos e de corrosão de reservatórios metálicos.

Para além do bom desempenho em termos de estabilidade térmica, as parafinas destacam-se também pelo considerável calor de fusão, custo relativamente baixo, vasta gama de temperatura de fusão, reduzido sobrearrefecimento, baixa pressão de vapor à temperatura de fusão, ação não corrosiva e inexistência de segregação de fases. Apesar das vantagens apresentadas, a principal limitação não só das parafinas, mas dos PCM em geral é a baixa condutividade térmica, tipicamente na gama $0,2-0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [5, 6]. Por esta razão, e apesar da inegável capacidade dos PCM armazenarem grandes quantidades de energia térmica, a baixa condutividade térmica associada à maioria dos PCM confere-lhes limitações cinéticas nos processos de carga e descarga, inviabilizando muitas vezes a sua utilização em aplicações com requisitos de elevada potência de descarga ou reduzido tempo de resposta [6].

Outra limitação dos PCM, que apesar de não estar diretamente relacionada com a cinética da transferência de energia, pode por em causa a viabilidade da aplicação é a variação de volume associada à alteração de estado físico. De acordo com as densidades típicas de PCM nos diferentes estados físicos, a alteração de volume situa-se no intervalo de 5 a 10 %, esta alteração pode causar danos irreversíveis em reservatórios onde ocorre a mudança de fase em ambiente confinado.

1.4. Estratégias de melhoramento do desempenho de PCM

No sentido de superar as limitações cinéticas dos PCM, têm sido propostas várias estratégias (Tabela 1.5) nomeadamente: i) utilização de estruturas metálicas para facilitar a dissipação de calor; ii) utilização de leitos de PCM encapsulados para maximizar a área de transferência de energia [33]; iii) impregnação de materiais porosos com condutividade térmica superior à dos PCM [34]; iv) dispersão de partículas de elevada condutividade térmica como grafite expandida [35-37], perlite expandida [38], fibras de carbono [39] nanotubos de carbono [40], grafeno [41] ou até nanopartículas metálicas [42]. Têm-se

conseguido melhorias de 0,5 até 5 W m⁻¹ K⁻¹, com teores de fase condutora de 20-30 % (m/m) [35, 37, 39].

A elevada razão entre a condutividade térmica da grafite (50->500 W m⁻¹ K⁻¹, dependendo da orientação e cristalinidade das partículas) e o seu custo (~ 0,5 €kg⁻¹ [43] à escala industrial), faz com que a sua utilização para melhorar o desempenho térmico dos PCM seja frequentemente considerada. Contudo a incorporação de uma fração excessiva de grafite numa matriz de PCM, provoca uma diminuição do calor latente proporcional à quantidade de grafite adicionada. Além disso, a diferença de densidade entre a fase condutora e o PCM tende a provocar sedimentação, sobretudo quando a fração da fase condutora é relativamente baixa (< 20 % (v/v)). A literatura relevante sugere pré-tratamentos da grafite com o intuito de aumentar o seu volume aparente mediante intercalação (tipicamente com H₂SO₄:HNO₃ numa relação 4:1 (v/v) [37, 44]) seguida de esfoliação através de aquecimento muito rápido (> 500 °C min⁻¹ [37, 44]) ou por tratamento em micro-ondas (tempos inferiores a 1 min com potências de 500-1000 W [45]). Na literatura existem também propostas de estabilização de forma, com base na polimerização de um esqueleto de suporte de polietileno de alta densidade (HDPE) [46].

Apesar das melhorias na condutividade térmica dos compósitos apresentadas pelas estratégias que acabam de ser apresentadas, a distribuição aleatória das partículas condutoras implica a necessidade de frações de fase condutora relativamente elevadas (> 40% (m/m)) para que haja um aumento significativo na condutividade térmica dos compósitos e para prevenir a sedimentação [47]. Uma abordagem alternativa para melhorar a condutividade térmica dos PCM baseia-se na preparação de compósitos parafina-grafite mediante a infiltração de espumas de grafite com elevada condutividade térmica. Publicações recentes utilizando esta estratégia relatam o aumento da difusividade térmica em mais de 2 ordens de grandeza para teores de parafina de 40-75 % (m/m) [48, 49], sendo as principais desvantagens do método a complexidade do processo de preparação das espumas de grafite, associado à necessidade de condições rigorosas de pressão e de temperatura.

A Fig.1.2 mostra os ganhos elevados conseguidos ao nível da condutividade térmica obtidos nos trabalhos de Zhong [50] e Fukai [38] em comparação com os restantes. Estes ganhos foram conseguidos à custa da organização das partículas condutoras, revelando que estratégias mais promissoras de preparação de compósitos para acumulação

de calor ou frio implicam organização da fase condutora de forma a maximizar a eficiência do processo de condução térmica.

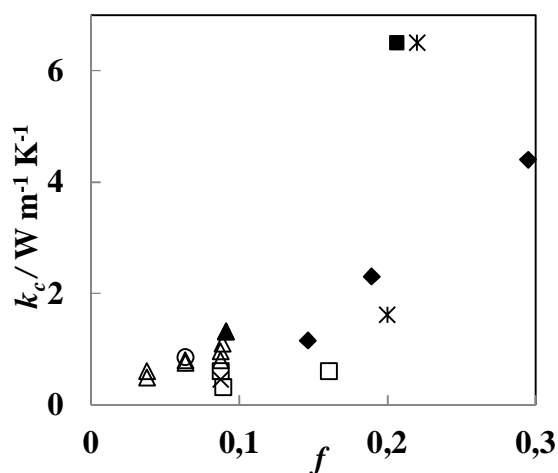


Fig.1.2 – Resultados de condutividade térmica em função da fração volumica de grafite, obtidos por diferentes autores. ■ Zhong [50], ◆ Fang [51], * Fukai [39], Δ Karaiepli [52-54], □ Sari [38, 44, 55-57], ○ Kim [58], x Cui [47], ▲ Wang [59].

Tabela 1.5 – Resumo das estratégias de melhoria de condutividade térmica de PCM. k é a condutividade térmica dos PCM e λ o seu calor latente.

Estratégias	PCM	Fase condutora	Método de preparação	Conclusões	Ref.
PCM com estruturas metálicas	Parafina	Micro partículas de alumínio, 50 % (m/m)	Dispersão	Diminuição de 60 % do tempo de descarga	[60]
	Eritritol (15 vol.%)	Níquel poroso, 85 % de porosidade	Impregnação	$k=11,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda=390 \text{ J g}^{-1}$.	[61]
	Tetradecanol	Nano partículas de cobre, 58,9 % (m/m)	Dispersão	$k=2,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda=87 \text{ J g}^{-1}$.	[42]
Compósitos PCM/carbono	Parafina	Nanotubos de carbono, 2 % (m/m)	Dispersão	k aumentou 30 %	[62]
	Parafina	Grafite prensada, 8-26 % (m/m)	Impregnação	$k=10-66 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda=144-126 \text{ J g}^{-1}$.	[50]
	Parafina	Nano placas de grafite, 7 % (m/m)	Dispersão	k aumentou 200 %	[58]
	Octadecanol	Grafeno, 4 % (m/m)	Dispersão	$k=0,99 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda=210 \text{ J g}^{-1}$.	[41]
	Sol.aq. Col. 5 % (m/m)	Grafite natural, 30 % (m/m)	Dispersão	$k_f=2,87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $k_s=1,52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[63]
	Parafina	Grafite natural, 15 % (m/m)	Emulsificação	$5,4 < k < 8,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[64]
Outros compósitos	Parafina	Sílica porosa, 25 % (m/m)	Impregnação sob vácuo	k aumentou 58 %	[36]
	Ácido cáprico	Perlite expandida 10% (m/m)	Impregnação sob vácuo	k aumentou 64 %	[38]
	Polietileno glicol	Nitreto de alumínio, 30 % (m/m)		k aumentou 100 %	[59]

2. Modelos de transferência de calor

Os PCM são materiais com elevado potencial para aplicações de armazenamento ou regulação térmica de calor/frio, devido à elevada quantidade de energia armazenada/libertada durante a transição de fase [2, 4]. Este potencial realça a necessidade de obter soluções que descrevam os processos de carga e descarga de energia nos PCM. Contudo, a resolução das equações que traduzem a transferência de calor numa região cujos limites para além de desconhecidos são parte da solução, conduzem a um problema não linear, usualmente conhecido por problema de Stefan. A sua resolução analítica só é possível para o caso da geometria planar, com fluxo unidirecional de calor [65].

Na literatura podem ser encontrados vários métodos numéricos propostos para avaliar os efeitos de parâmetros, como o tamanho/geometria do PCM, o material de encapsulamento e as condições exteriores de escoamento no tempo total de solidificação do material [66-68]. A Tabela 2.1 resume os principais métodos numéricos utilizados na resolução de problemas de Stefan, indicando também as suas principais características.

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos numa aplicação informática desenvolvida ao longo do projeto, para avaliar a transferência de calor em PCM confinados em geometrias planar e esférica, para estudar a cinética do processo de transferência de energia em condições de controlo por condução, convecção e de controlo misto (condução e convecção).

Na descrição do modelo foram tidas em conta as contribuições resistivas da camada de material solidificado, da parede do reservatório, da convecção no exterior do reservatório, das interfaces entre o PCM sólido e o líquido, o PCM sólido e a parede do reservatório e ainda entre a parede do reservatório e o exterior, Fig. 2.1. O algoritmo utilizado para resolver numericamente o modelo baseia-se no método das diferenças finitas, e no seu desenvolvimento foram tidas em consideração mudanças de variável para normalizar a escala de distâncias, evitando problemas de convergência e garantindo a estabilidade dos códigos.

As soluções obtidas foram confrontadas com as soluções analíticas (no caso da geometria plana) e com as soluções quase estacionárias (para as restantes geometrias) de modo a avaliar as condições da sua aplicabilidade.

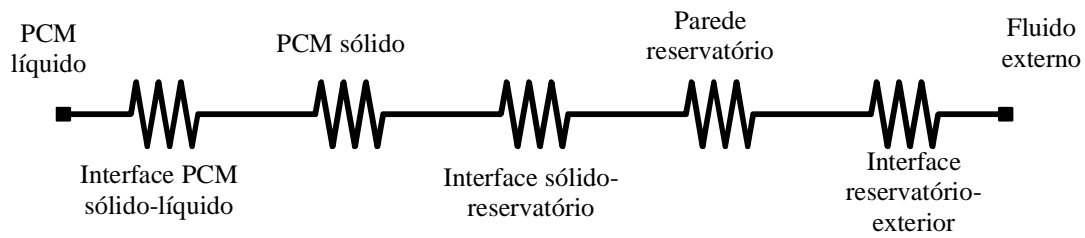


Fig. 2.1 – Esquema da associação de resistências térmicas que traduz o processo de descarga.

As soluções estacionárias servirão de base para a criação de mapas de qualidade para a seleção de PCM, construídos por analogia com os trabalhos de seleção desenvolvidos por Ashby [69], que serão apresentados no capítulo 9.

Tabela 2.1 – Principais métodos utilizados para formular problemas de Stefan e respectivas características.

Método	Características		Ref.
Entalpia	Largamente usado para uma vasta gama de condições.	Natureza iterativa do método requer longos tempos de computação	[70]
Perturbação	Só se adequa quando o calor latente do PCM é muito maior que o calor sensível, ou seja, quando o Número de Stefan é baixo.		[71]
Balanço integral	Bom desempenho quando as condições de fronteira são constantes	Difícil de utilizar quando as condições de fronteira são dependentes do tempo	[72]

Tabela 2.2 – Principais métodos utilizados para resolver problemas de Stefan e respectivas características.

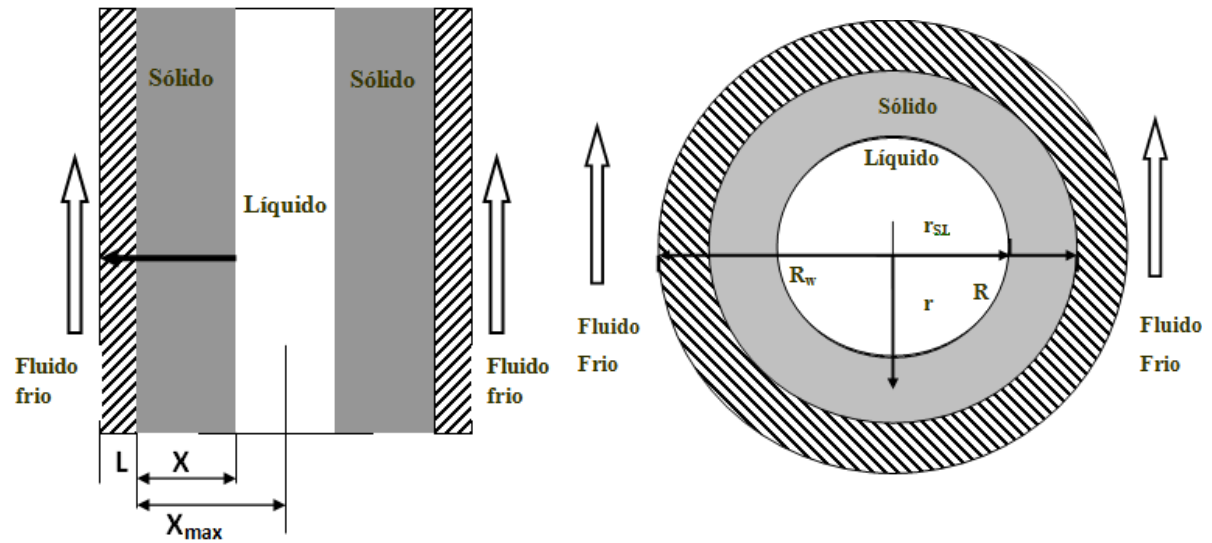
Método	Características		Ref.
Elementos Finitos	Eficiente para uma vasta gama de condições.	Elevados tempos de computação para produzir resultados estáveis e convergentes.	[73]
Integração nodal	Bom desempenho para um reduzido número de intervalos de integração	Problemas na convergência para elevado número de intervalos de integração. Dificuldades na aplicação em geometria esférica e cilíndrica	[74]
Diferenças finitas (central)	Eficiente para uma vasta gama de condições.	Robustez e convergência conseguida devido à utilização das soluções do incremento de espaço da posição anterior e seguinte.	[68]
Espaçamento de grelha i) Fixo (SGM) ii) Variável (VSG)	Incremento fixo de espaço Incremento variável de espaço	Requer tempos de computação relativamente curtos, mas possui pouca convergência para valores elevados de Número de Stefan.	[75]
Imobilização de fronteiras	Utiliza transformações de variáveis para contornar a instabilidades típica dos problemas de Stefan.	Requer incrementos de tempo iniciais bastante curtos e uma correta definição das condições de fronteira iniciais.	[76]
Volumes finitos	Não apresenta problemas de instabilidade ou convergência uma vez que se aplica a lei da conservação a cada volume discretizado.		[77]

2.1. Cinética do transporte de energia

O estudo da cinética do transporte de energia em PCM requer um conhecimento exaustivo dos processos de transferência de calor na camada sólida, na parede do reservatório, na interface entre a parede exterior e um fluido, na interface entre o PCM sólido e o reservatório e na fronteira entre o PCM sólido e o líquido, uma vez que ao longo do tempo de solidificação existe uma dependência simultânea da espessura da camada sólida e do perfil de temperatura que causa problemas de instabilidade e de convergência, comprometendo assim a qualidade e a fiabilidade dos resultados. Para contornar estes problemas utilizou-se uma metodologia de imobilização de fronteiras com recurso a uma mudança de variável para normalizar a escala de distância.

A Fig.2.2 esquematiza a transferência de energia com solidificação de PCM confinado numa placa plana (Fig.2.2 A) ou numa casca esférica (Fig.2.2 B). Os modelos de transferência de calor na parede de PCM formada pela solidificação exotérmica do material foram construídos com base nas seguintes considerações:

- O processo é controlado pela transferência de calor para um fluido que passa no exterior do reservatório;
- O PCM está confinado em reservatórios de geometria planar ou esférica;
- A energia sob a forma de calor é descarregada de forma simétrica;
- Na geometria plana os efeitos das arestas são desprezados e a interface sólido-líquido é aproximadamente plana;
- O subresfriamento e o sobreaquecimento do PCM são desprezados, permitindo assumir que a temperatura do PCM líquido e a sua interface com o PCM sólido é próxima da temperatura de fusão do PCM;
- A troca de calor entre o PCM líquido e o fluido frio é controlado pela condução na camada sólida combinado com a condução na parede do reservatório e com a convecção entre a parede e o fluido;
- A temperatura na interface entre a parede do reservatório e o PCM é estabilizada por um fluxo de calor por condução entre o PCM sólido e a parede do reservatório;
- A temperatura na interface entre a parede do reservatório e o fluido frio é estabilizado por um fluxo de calor contínuo entre a parede e o fluido;
- O PCM é puro e as suas propriedades físicas constantes.



A) L - espessura do reservatório; X - espessura de PCM sólido; X_{max} - espessura máxima do PCM sólido. B) R_w - raio da cápsula; R - raio de PCM líquido; r - distância radial no PCM sólido (referenciado no centro) e r_{SL} - raio da fronteira sólido-líquido.

Fig.2.2 - Representação esquemática da solidificação de um PCM numa placa plana (A) ou casca esférica (B).

2.1.1 Transferência de calor na camada de PCM sólido

Tendo como base as condições anteriormente assumidas, o balanço térmico aplicado ao PCM sólido confinado numa geometria plana pode ser expresso da seguinte forma:

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (2.1)$$

sendo T a temperatura, x a distância à parede interna do reservatório, t é o tempo e α a difusividade térmica do material, $\alpha = k/(\rho c_p)$, que combina os valores de condutividade térmica k , massa específica ρ , e calor específico c_p .

As soluções para o balanço energético descrito pela equação (2.1) são afetadas pelo movimento da interface sólido-líquido durante a solidificação. Assim, tendo em conta as considerações assumidas, e sabendo que o movimento das fronteiras é dado pela velocidade de solidificação, que por sua vez é controlada pela condução de calor na interface sólido-líquido, a condição interfacial que controla o movimento desta interface tem em conta que o fluxo de calor transferido por condução através do PCM sólido se deve

à solidificação exotérmica do PCM, ou seja, $Q_{\text{fusão}} = Q_{\text{transferido}}$, de onde resulta que a dependência temporal da espessura da camada de PCM sólido (X) é dada pela equação

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\rho\lambda} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x \quad (2.2)$$

onde λ é o calor latente de fusão do PCM e $(\partial T/\partial x)_x$ o gradiente de temperatura na camada sólida da interface sólido-líquido.

2.1.2 Transferência de calor da parede para o fluido frio

Para além do transporte de energia na camada de PCM sólido, a cinética do processo de transferência de calor é também dependente das contribuições resistivas da interface entre o material solidificado e a parede do reservatório, da parede do reservatório, e da interface entre a parede do reservatório e o fluido frio.

Este problema pode ser analisado por analogia com os circuitos elétricos, assumindo que a camada de material sólido, a parede do reservatório, a convecção na parede exterior e a interface entre o material e o reservatório, se comportam como uma sequência de quatro resistências associadas em série, o que significa que a contribuição resistiva total se deve à soma das quatro contribuições resistivas, Fig. 2.1.

O balanço térmico através da parede do reservatório, é aplicado de $-L < x < 0$, em que L designa a espessura da parede, Fig.2.2, e 0 a origem do sistema, ou seja o que está à esquerda de 0 é parede do reservatório e o que está à direita é PCM.

A condução de calor através da parede pode ser descrita como:

$$\alpha_w \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (2.3)$$

onde, α_w é a difusividade térmica do material da parede.

O fluxo de calor na interface entre o PCM sólido e a parede do reservatório, baseia-se num balanço energético onde se assume que o fluxo através do PCM é igual ao fluxo transferido através da parede do reservatório, $Q_{\text{condução, PCM}} = Q_{\text{condução, reservatório}}$, ou seja,

$$k_w \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{-\delta} = k \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{+\delta} \quad (2.4)$$

onde $-\delta$ e $+\delta$ representam a interface reservatório/PCM do lado do reservatório e do lado do PCM respetivamente, e k_w a condutividade térmica do material da parede.

À semelhança da interface entre o reservatório e o PCM, o fluxo de calor da parede do reservatório para o fluido exterior baseia-se num balanço energético entre o fluxo que atravessa a parede do reservatório e o fluxo transferido para o fluido, $Q_{condução} = Q_{convecção}$, de onde resulta que:

$$k_w \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{-L} = h [T(-L, t) - T_c] \quad (2.5)$$

em que h é o coeficiente de convecção no exterior e T_c a temperatura do fluido frio.

Para resolver as equações (2.1) a (2.5) é necessário definir as condições de fronteira. Uma delas é baseada na consideração de que a interface sólido/líquido é mantida à temperatura de fusão do PCM, ou seja, $T(X, t) = T_f$. A outra condição depende da interface entre a parede do reservatório e o PCM e/ou da interface entre a parede do reservatório e o fluido frio. Se a difusividade térmica da parede do reservatório for muito maior que a do PCM sólido ($\alpha_w \gg \alpha$), e o coeficiente de transferência de calor entre o PCM e a parede exterior da parede for muito elevado, i.e., $h \gg k / X$, pode assumir-se que a temperatura na parede exterior do reservatório é praticamente igual à temperatura do fluido, ou seja, $T(0, t) \approx T_c$.

Com estas condições de fronteira torna-se relativamente simples encontrar as soluções analíticas para este tipo de problemas. Crank [65] obteve a solução analítica para perfis de concentração relevantes em placas planas, por isso, fazendo a analogia entre a transferência de massa e a transferência de calor, pode definir-se que o perfil de temperatura numa parede plana é dado por:

$$\frac{T - T_c}{T_f - T_c} = \frac{\text{erf} \left(x / (4\alpha t)^{1/2} \right)}{\text{erf} \left(X / (4\alpha t)^{1/2} \right)} \quad (2.6)$$

e a solução analítica para a variação da espessura da camada sólida com o tempo é:

$$X / X_{\max} = \beta X_{\max}^{-1} (\alpha t)^{1/2} \quad (2.7)$$

em que β é a constante de velocidade que é dependente do Número de Stefan, ϕ , que relaciona o calor sensível, $c_p \Delta T$, com o calor latente, λ , de acordo com a equação:

$$\phi = \frac{c_p \Delta T}{\lambda} = \pi^{1/2} \beta \exp(\beta^2) \operatorname{erf}(\beta) \quad (2.8)$$

2.2. Imobilização das fronteiras móveis

A existência de fronteiras móveis em problemas de transferência de calor, são fonte de instabilidades e de falta de convergência dos algoritmos numéricos. Para resolver este problema foi utilizada uma metodologia de imobilização das fronteiras, utilizando mudanças de variável para normalizar a escala de distância.

No caso da geometria plana a mudança de variável utilizada foi

$$w = \frac{x}{X(t)} \quad (2.9)$$

permitindo normalizar a escala de distâncias para o intervalo $0 \leq w \leq 1$, obrigando ao rearranjo da equação (2.1) e da equação (2.2), de forma a passarem da dependência de x e t para w e t .

Para além normalização da escala de distâncias, as três igualdades que se seguem foram utilizadas para normalizar a escala de temperatura, de tempo e a espessura da parede formada, diminuindo o número de parâmetros a introduzir.

$$\theta = \frac{T - T_c}{\Delta T} \quad (2.10)$$

com $\Delta T = T_f - T_c$.

$$\xi = \frac{X}{X_{\max}} \quad (2.11)$$

$$\tau = \frac{t\alpha}{X_{\max}^2} \quad (2.12)$$

Introduzindo as equações (2.10), a (2.12) na equação (2.1) e (2.2), o balanço energético do PCM sólido e a espessura da camada sólida passam a ser descritos respetivamente por:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} \right) + w \phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right)_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial w} \right) = \xi^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \right) \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{\phi}{\xi} \left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\right)_1 \quad (2.14)$$

onde as condições de fronteira anteriormente definidas ficam $\theta(0, \tau) = 0$ e $\theta(1, \tau) = 1$.

Por outro lado, a condução de calor através da parede do reservatório pode ser reescrita como:

$$\alpha^* \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}\right) = \left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right) \quad (2.15)$$

onde α^* representa a razão entre a difusividade térmica do material da parede com a do PCM (equação (2.16)), z a razão entre a distância à parede do reservatório com a espessura máxima do PCM (equação (2.17)) e L^* o quociente entre a espessura da parede do reservatório e a espessura máxima do PCM (equação (2.18)).

$$\alpha^* = \alpha_w / \alpha \quad (2.16)$$

$$z = x / X_{\max} \quad (2.17)$$

$$L^* = L / X_{\max} \quad (2.18)$$

Para viabilizar a resolução do problema, é necessário reescrever o comportamento do sistema utilizando os parâmetros das equações (2.9) a (2.12), ficando os balanços térmicos definidos por:

$$\xi k_w^* \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{-\delta} = \left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\right)_{+\delta} \quad (2.19)$$

em que k_w^* é a razão entre a condutividade térmica do material do reservatório e a condutividade térmica do PCM:

$$k_w^* = k_w / k \quad (2.20)$$

e

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{-L^*} = (h^* / k_w^*) \times \theta(-L^*, \tau) \quad (2.21)$$

onde h^* é traduzido por

$$h^* = X_{\max} h / k \quad (2.22)$$

A Tabela 2.3 resume os balanços energéticos e as mudanças de variáveis usadas na descrição dos modelos de transferência de energia na geometria plana e na esférica. As equações da Tabela 2.3 serviram de base para a construção de um algoritmo numérico usado para criar uma aplicação informática em *Microsoft Visual Basic 6.0*, que permitiu a resolução de cada um dos modelos desenvolvidos nas condições de transporte de energia que serão de seguida discutidas.

A aplicação desenvolvida permite manipular variáveis como o número adimensional de Stefan, ϕ , o número de pontos a utilizar no algoritmo, a condutividade térmica relativa, k_w^* , o coeficiente de convecção relativo, h^* , a espessura normalizada da parede do reservatório, L^* , a espessura de PCM sólido no início, ξ , e ainda o incremento relativo de tempo, $\delta\tau/\tau$.

Tabela 2.3 - Resumo dos balanços energéticos e das mudanças de variável aplicados a cada componente e interface, para a geometria plana e esférica.

		Geometria Planar		Geometria Esférica	
		Dimensional	Adimensional	Dimensional	Adimensional
Balanços	PCM sólido	$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$	$\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + w \xi \frac{\partial \xi}{\partial \tau} \frac{\partial \theta}{\partial w} = \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$	$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$	$\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + (1 - r_{SL}^*)(1 - w) \frac{dr_{SL}^*}{d\tau} \frac{\partial \theta}{\partial w} = (1 - r_{SL}^*)^2 \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$
	Interface sólido líquido	$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\rho \lambda} \frac{\partial T}{\partial x} \Big _x$	$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{\phi}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _1$	$\frac{dr_{SL}}{dt} = \frac{k}{\rho \lambda} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{r_{SL}}$	$\frac{dr_{SL}^*}{d\tau} = -\frac{\phi}{r_{SL}^*} \left[\frac{\theta(1, \tau)}{r_{SL}^*} + \frac{1}{(1 - r_{SL}^*)} \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _1 \right]$
	Parede	$\alpha_w \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$	$\alpha^* \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$	$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha_w} \frac{\partial T}{\partial t}$	$\frac{\alpha^*}{L^{*2}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$
	Interface sólido parede	$\frac{k_w}{k} \frac{\partial T}{\partial x} \Big _{-\delta} = \frac{\partial T}{\partial x} \Big _{+\delta}$	$\xi k_w^* \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big _{-\delta} = \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _{+\delta}$	$\frac{k_w}{k} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{R+\delta} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{R-\delta}$	$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \left(1 - \frac{1}{k_w^*}\right) \theta(1, \tau) + \frac{1}{(1 - r_{SL}^*) k_w^*} \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _{w=1}$
	Interface parede fluido	$\frac{k_w}{h} \frac{\partial T}{\partial x} \Big _{-L} = T_{(-L)} - T_c$	$\frac{k_w^*}{h^*} \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big _{-L^*} = \theta(-L^*, \tau)$	$\frac{k_w}{h} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{r_w} = T_{(r_w)} - T_c$	$\frac{\partial \theta}{\partial z} \Big _{-L^*} - \frac{\theta(L^*, \tau)}{L^* + 1} = \frac{h^* (L^* + 1 - \theta(L^*, \tau))}{k_w^*}$
Mudanças de Variável	Temperatura	$\theta = \frac{T - T_c}{T_m - T_c}$		$\theta = \frac{T_m - T}{T_m - T_c} \frac{r}{R}$	
	Distância PCM	$w = \frac{x}{X}$		$w = \frac{r_{SL} - r}{R - r_{SL}}$	
	Espessura reservatório	$L^* = \frac{L}{X_{\max}}$		$L^* = \frac{R_w - R}{R}$	
	Espessura PCM sólido	$\xi = \frac{X}{X_{\max}}$		$r_{SL}^* = \frac{r_{SL}}{R}$	
	Tempo	$\tau = \frac{t \alpha}{X^2}$		$\tau = \frac{t \alpha}{R^2}$	
	Distância reservatório	$z = \frac{x}{X_{\max}}$		$z = \frac{r - R}{R_w - R}$	
	Coeficiente convecção	$h^* = \frac{h X}{k}$		$h^* = \frac{h R}{k}$	
	Factor energético e Cond. Térmica	$\phi = \frac{c_p \Delta T}{\lambda} ; k_w^* = \frac{k_w}{k}$			

2.3. Soluções numéricas

2.3.1 Cinética de solidificação com controle misto

Muitas vezes, a contribuição resistiva da parede do reservatório nos processos de transferência de calor é desprezada. Na prática, esta é uma boa aproximação quando a condutividade térmica do material do reservatório é muito superior à do PCM ($k_w/k \geq 100$), como é o caso dos materiais orgânicos ou inorgânicos cujas propriedades térmicas são muito inferiores quando comparadas com as dos metais que normalmente constituem o reservatório (ex.: cobre, aço inoxidável). As soluções numéricas apresentadas na Fig.2.3, comprovam que a resistência térmica da parede do reservatório pode ser desprezada, mesmo para casos em que a condutividade e a difusividade térmica do material do reservatório são próximas, $(k_w/k) \approx 1$ e $(\alpha_w/\alpha) \approx 1$, desde que a espessura da parede do reservatório seja muito mais fina do que a camada de PCM, $L^* = L/X_{\max} \ll 1$. Assim, pode admitir-se que a solidificação é controlada exclusivamente por condução através da camada PCM mesmo quando $(k_w/k)/(L/X_{\max}) \approx 10$ e para um coeficiente de transferência de calor no fluido frio suficientemente elevado, $h^* \gg 1$, garantindo que o processo é controlado por condução na camada sólida e na parede do reservatório.

Por analogia com o que acaba de ser descrito, considere-se um reservatório metálico, ex.: cobre, preenchido por um PCM comum. Tendo em conta as propriedades físicas típicas destes materiais, a condutividade e a difusividade térmica do material do reservatório é cerca de 3 ordens de grandeza superior à do PCM. Nestas condições, a contribuição resistiva para a transferência de calor imposta pela parede do reservatório é desprezável.

Em oposição ao exemplo anterior, quando se pretende minimizar as perdas de energia num longo período de tempo, a parede do reservatório é um material com propriedades isolantes, fazendo com que a transferência de energia seja claramente controlada pelo material isolante. As soluções numéricas apresentadas na Fig.2.4 mostram que em condições onde a condutividade térmica do material da parede do reservatório é muito baixa, $(k_w/k)/(L/X_{\max}) \ll 1$, as perdas de energia são minimizadas uma vez o

processo de transferência de energia é controlado pela baixa condutividade térmica do material da parede do reservatório e não pela solidificação exotérmica do PCM.

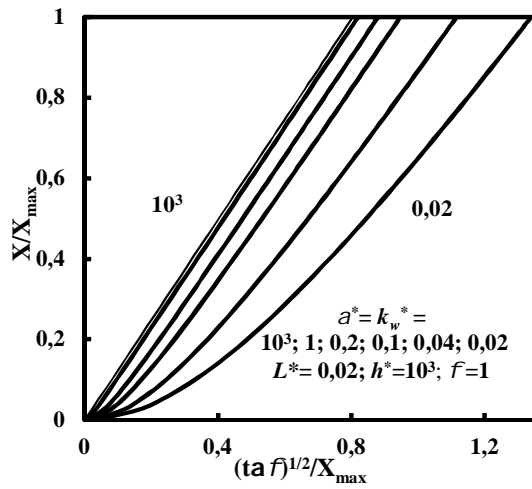


Fig.2.3 – Influência das propriedades térmicas do material do reservatório (a^* e k_w^*) no tempo de solidificação do PCM.

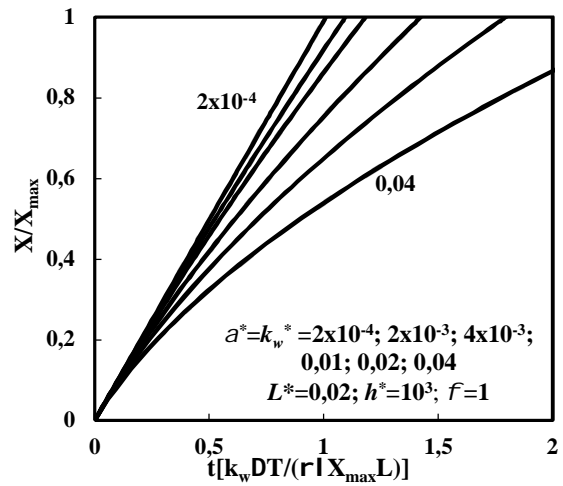


Fig.2.4 – Influência da ação isolante do material da parede do reservatório, no tempo de solidificação do PCM.

A transferência de calor da parede reservatório para o fluido exterior pode ter um contributo significativo no processo de transferência de energia, sendo necessário ter em conta que os valores reais de coeficiente de transferência de calor dependem do tipo de fluido de arrefecimento (líquido ou gás) e também do tipo de escoamento que o fluido tem com o reservatório. A Fig.2.5 mostra que quando $h^* = hX_{\max}/k \geq 10^2$, a contribuição resistiva da transferência de calor entre a parede e a água é desprezável. Caso contrário, deve de ser tido em conta um controlo misto, principalmente quando $h^* < 10$.

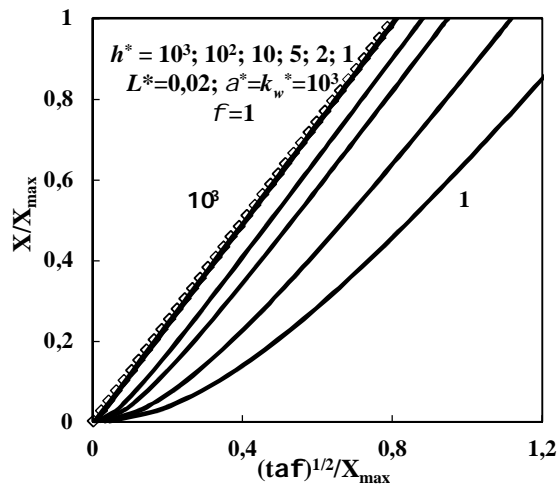


Fig.2.5 – Influência da transferência de calor para a água (h^*), no tempo de solidificação do PCM.

2.3.2 Estabilidade e convergência

No caso da geometria plana, a estabilidade e a convergência do método utilizado pode ser avaliada por comparação com as soluções analíticas propostas por Crank [65].

Por outro lado a inexistência de soluções analíticas no caso de outras geometrias obriga a que a estabilidade e a convergência das soluções sejam estudadas mediante a variação do tamanho dos incrementos de espaço e de tempo, seguida da avaliação dos seus efeitos nos resultados computacionais. A estabilidade e a convergência do método utilizado também foram avaliadas por comparação das soluções obtidas com as resultados obtidos através do *Space Grid method* (SGM) [78].

Para além de ter proposto as soluções analíticas para fronteiras móveis em geometria plana, J. Crank [65] propôs também o parâmetro $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$ como indicador da estabilidade das soluções numéricas. Neste contexto, a estabilidade das soluções numéricas foi avaliada no intervalo $10^{-4} < \delta w^2/(\delta\tau/\tau) < 1$, para valores de Número de Stefan, ϕ , de 10^{-3} e de 1, em condições de controlo por condução na camada de PCM sólido, ou seja $1/k_w^* = 10^{-3}$ e $L^*/h^* = 10^{-3}$.

Geometria plana

A Fig.2.6 e a Fig.2.7 mostram que as soluções numéricas obtidas pelo método proposto não se alteram em toda a gama de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$, independentemente do Número de Stefan. Por outro lado as soluções obtidas pelo SGM divergem da solução correta quando $\delta w^2/(\delta\tau/\tau) > 10^{-3}$.

Para além da estabilidade e da convergência, o tempo de computação é também um requisito importante para a aplicabilidade do método. As Fig.2.6 e Fig.2.7 mostram que apesar dos tempos de computação despendidos com o algoritmo proposto serem sempre superiores aos tempos obtidos pelo SGM (tempos obtidos com um computador comum Pentium (R) Dual-Core T4200 2.00GHz), a boa estabilidade supera o maior tempo de computação, que apesar de tudo são muito inferiores aos tempos despendidos por aplicações informáticas comerciais, que chegam a utilizar horas de computação por simulação [73].

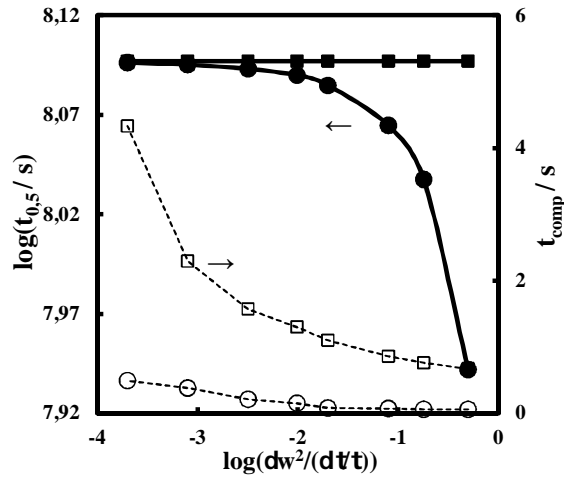


Fig.2.6 – Tempos de 50 % descarga, $t_{0,5}$, (linhas a cheio) e tempos de computação (linhas a traço interrompido) para uma gama alargada de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$ e $\phi = 0,001$. (■) Soluções obtidas pelo método proposto; (○) Soluções obtidas pelo SGM.

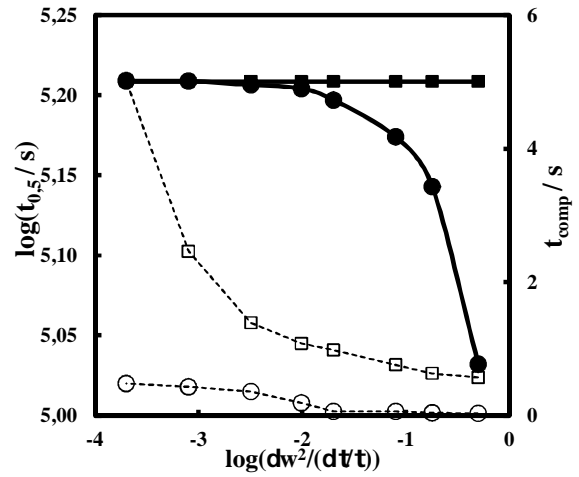


Fig.2.7 – Tempos de 50 %, $t_{0,5}$, descarga (linhas a cheio) e tempos de computação (linhas a traço interrompido) para uma gama alargada de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$ e $\phi = 1$. (■) Soluções obtidas pelo método proposto; (○) Soluções obtidas pelo SGM.

Uma demonstração conclusiva da convergência do método é obtida através da comparação entre as soluções numéricas e as soluções analíticas, quando a transferência de calor é controlada exclusivamente pela condução através da camada sólida, ou seja, quando as diferenças na condutividade térmica da parede e do PCM são muito grandes ($k_w^* \gg 1$) e ainda para elevados coeficientes de transferência de calor da parede do reservatório para o fluido frio ($h^* \gg 1$). Nestas condições, podem-se usar as soluções analíticas dadas pelas equações (2.6), (2.7) e (2.8), para demonstrar a precisão do método numérico proposto, tal como mostram a Fig.2.8 e a Fig.2.9.

A Fig.2.8, mostra uma dependência quadrática entre o tempo e a espessura da camada formada, e permite também verificar que as soluções analíticas são coerentes com as soluções numéricas obtidas. Da mesma forma, na Fig.2.9 estão representados os perfis de temperatura ao longo da camada de PCM sólido, destacando-se a proximidade entre as soluções numéricas e as analíticas, validando o método proposto para resolver este tipo de problemas.

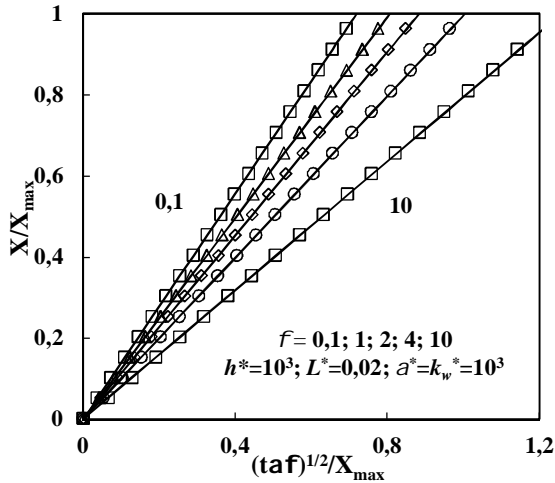


Fig.2.8 – Influência do número de Stefan, ϕ , na variação da espessura da camada fornada com o tempo. (As linhas correspondem às soluções analíticas e os símbolos os resultados numéricos).

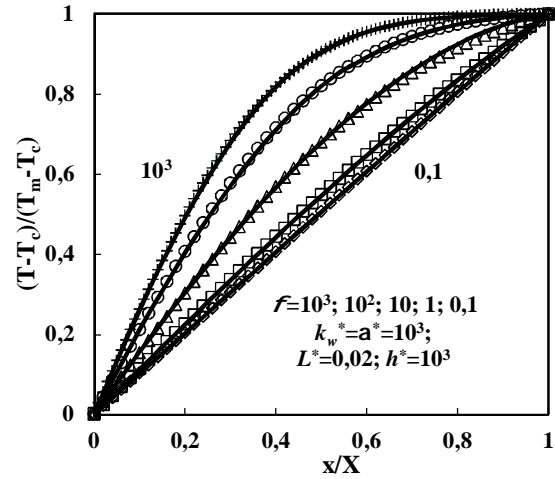


Fig.2.9 – Influência do número de Stefan, ϕ , no perfil de temperatura ao longo da camada sólida.

Geometria esférica

A inexistência de soluções analíticas para o caso da geometria esférica, obriga a que a estabilidade e a convergência do método seja demonstrada por alteração dos incrementos de espaço, δw e δz , e de tempo, $(\delta \tau / \tau)$. Para tal, foram avaliados os tempos de solidificação de uma esfera de PCM em condições de controlo por condução na camada sólida no intervalo de $\delta w^2 / (\delta \tau / \tau)$ desde 10^{-6} até 1, para $\phi = 10^{-2}, 1, 10^2$, Fig.2.10. Note-se que o tempo de descarga não varia em toda a gama de $\delta w^2 / (\delta \tau / \tau)$, nem em condições de $\phi > 1$. A elevada estabilidade do algoritmo proposto deve-se à mudança de variável efetuada à distância radial, $w = (r_{SL} - r) / (R - r_{SL})$.

À semelhança da geometria plana, os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com resultados obtidos pelo SGM. A Fig.2.11 e a Fig.2.12 mostram o tempo necessário para a solidificação de 50 % do raio, ou seja 87,5 % do volume ($r_{SL}^* = 0,5$) e os correspondentes tempos de computação para ambos os métodos num intervalo de $\delta w^2 / (\delta \tau / \tau)$ desde 10^{-4} até 1. Mais uma vez as simulações foram efetuadas em condições de transferência de calor controlada por condução na camada de PCM solido e para valores típicos de Número de Stefan, $\phi \leq 1$. Mais uma vez, as soluções obtidas pelo método proposto são praticamente constantes em toda a gama de $\delta w^2 / (\delta \tau / \tau)$, ao contrário dos resultados obtidos pelo SGM, cuja estabilidade e a convergência é posta em causa para

$\delta w^2/(\delta\tau/\tau) > 10^{-3}$, Fig.2.11 e Fig.2.12. Tal como na geometria plana, os tempos de computação do SGM são inferiores aos do método proposto, contudo, a boa convergência do método em toda a gama de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$ permite ter tempos de computação na mesma ordem dos tempos do SGM sem sacrifício da qualidade dos resultados obtidos.

No caso da geometria esférica, a estabilidade e convergência do método utilizado deve-se à transformação de variável utilizada para normalizar a escala de distância que permite transformar a geometria esférica numa geometria quase planar, ver Tabela 2.3.

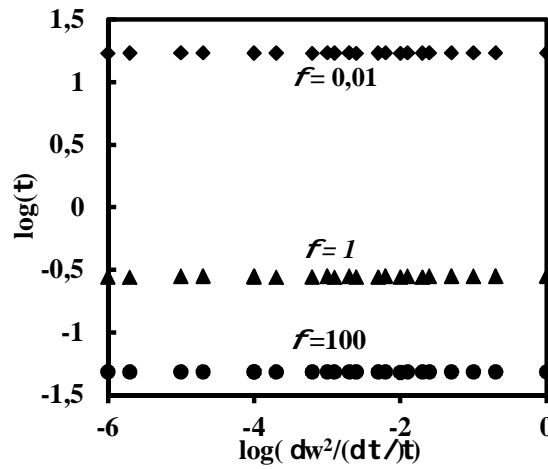


Fig.2.10 – Tempo de descarga numa gama alargada de incremento de espaço e de tempo, para $\phi = 10^{-2}, 1, 10^2$ e $(k_w R)/(Lk) = hR/k = 10^3$.

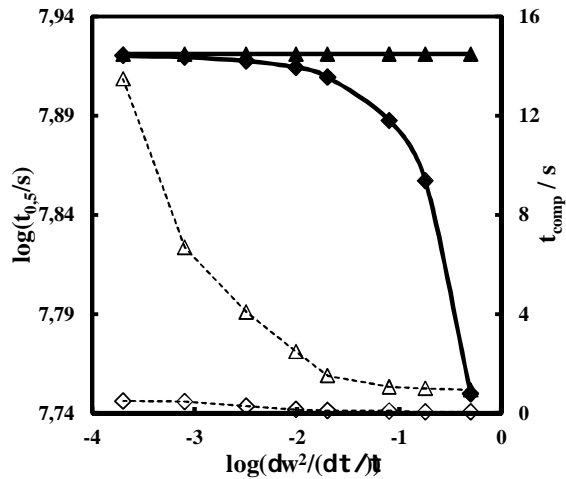


Fig.2.11 – Tempo de descarga de 50 % do raio, $t_{0,5}$, (linhas a cheio) e tempo de computação (linhas a traço interrompido) uma gama alargada de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$, obtidos pelo método proposto (\blacktriangle) e usando o SGM (\blacklozenge), para $\phi = 0,001$.

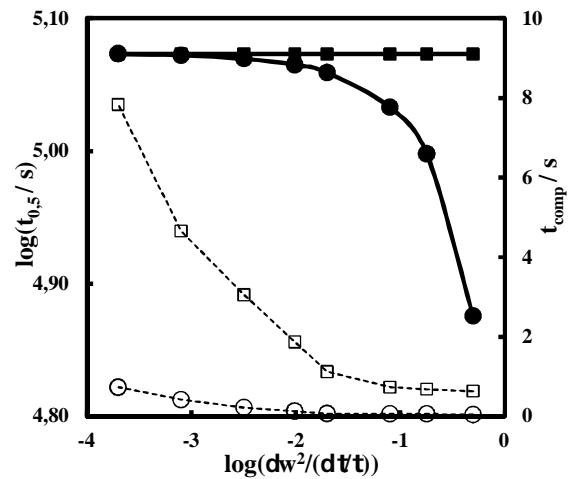


Fig.2.12 - Tempo de descarga de 50 % do raio, $t_{0,5}$, (linhas a cheio) e tempo de computação (linhas a traço interrompido) uma gama alargada de $\delta w^2/(\delta\tau/\tau)$, obtidos pelo método proposto (\blacksquare) e usando o SGM (\bullet), para $\phi = 1$.

2.4. Validade de soluções quase-estacionárias

Muitos dos fenómenos de transferência de calor são descritos admitindo condições estacionárias, com óbvias vantagens em termos de simplicidade. De facto, as equações que descrevem os balanços térmicos são simplificadas e facilmente integráveis, originando soluções analíticas simples para as configurações geométricas mais usuais (i.e., planar, cilíndrica ou esférica).

2.4.1 Geometria plana

Na configuração planar o balanço térmico (equação (2.1)) aplicado a regime estacionário reduz-se a $\alpha \left(\partial^2 T / \partial x^2 \right) = 0$, cuja integração origina

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\Delta T}{X} \quad (2.23)$$

sendo o perfil de temperatura dado por:

$$T = T_c + \frac{x(T_f - T_c)}{X} \quad (2.24)$$

Em boa verdade, os problemas de tipo Stefan, com fusão/solidificação gradual, não são processos em regime estacionário, podendo implicar a impossibilidade de recorrer a tais soluções simples. Contudo, se admitirmos condições em que o calor latente é muito superior a variações típicas de calor sensível, i.e. $\lambda \gg c_p \Delta T$ ou $\phi = c_p \Delta T / \lambda \ll 1$, é razoável admitir que em cada instante o perfil de temperatura vai convergindo rapidamente para uma condição quase-estacionária, tornando a equação (2.23) razoavelmente próxima da solução correta. Deste modo, integrando a combinação entre equação (2.23) e a equação (2.2), obtém-se a seguinte dependência entre a espessura da camada sólida e o tempo

$$X^2 = \frac{2k\Delta T}{\rho\lambda} t = 2\alpha\phi t \quad (2.25)$$

ou ainda

$$X / (\alpha t)^{1/2} = (2\phi)^{1/2} \quad (2.26)$$

Esta equação corresponde ao regime linear quase-estacionário representado na Fig.2.13. Deste modo, a convergência entre as soluções analíticas rigorosas (equação (2.6) e equação (2.7)) e as soluções quase-estacionárias (equação (2.26)), mostra que se podem

utilizar soluções quase-estacionárias na gama $\phi = c_p \Delta T / \lambda \leq 0,1$, com soluções ainda aceitáveis na gama $0,1 < \phi < 1$. Há ainda a salientar que a tendência mostrada na Fig.2.8 permite obter valores para a constante de velocidade $\beta = X / (\alpha t)^{1/2}$, que combinando com a Fig.2.13 permite verificar que as soluções convergem para uma solução simples de constante de velocidade, $\beta \approx (2\phi)^{1/2}$ quando $\phi \ll 1$.

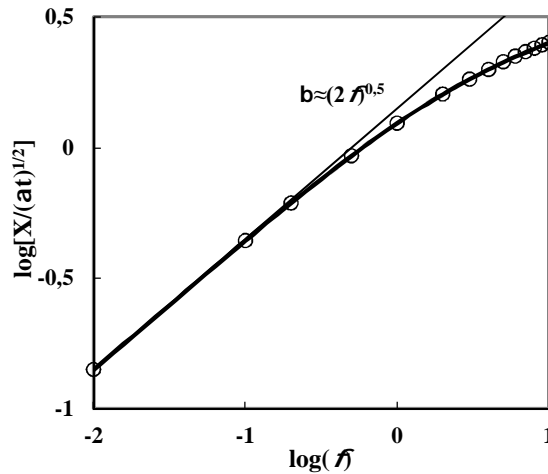


Fig.2.13 – Comparação entre a velocidade de solidificação obtida numericamente (símbolos), analiticamente (linha espessa) e com aproximação ao estado quase estacionário (linha fina), nas condições da Fig.2.8.

Os PCM são materiais com potencial para aplicações onde é exigida inércia térmica. Sendo assim, pode estabelecer-se um critério de seleção baseado na limitação mostrada pela Fig.2.13. Tendo em conta que a escala de tempo é dada por $t \approx 0,5 X^2 / (\alpha \phi) = 0,5 X^2 \rho \lambda / (k \Delta T)$ ((2.25)), pode-se concluir que $\rho \lambda / (k \Delta T)$ pode ser tido em conta como um critério de seleção de PCM para aplicações onde se pretenda otimizar o tempo de resposta.

2.4.2 Geometria esférica

O balanço energético que descreve a transferência de energia em geometria esférica é descrito por:

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.27)$$

Em condições quase-estacionárias, assume-se que $\partial T / \partial t \approx 0$, ou seja

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \approx 0 \quad (2.28)$$

Integrando entre a interface sólido-líquido (r_{SL}) e o exterior da esfera (R), a equação anterior fica:

$$r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \approx \frac{T_R - T_m}{\frac{1}{r_{SL}} - \frac{1}{R}} \quad (2.29)$$

Por analogia, a solução quase estacionária para a condução de calor na parede do reservatório pode ser dada por:

$$r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \approx \frac{T_{R_w} - T_R}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R+L}} \quad (2.30)$$

A continuidade dos fluxos de calor através da esfera implica que:

$$r_{SL}^2 \rho \lambda \frac{dr_{SL}}{dt} \approx k \frac{T_R - T_m}{\frac{1}{r_{SL}} - \frac{1}{R}} \approx k_w \frac{T_{R_w} - T_R}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R+L}} \approx h(T_{R_w} - T_c) \quad (2.31)$$

Por analogia com os circuitos equivalentes, pode-se definir uma solução geral quase estacionária para condições de controlo misto dada por:

$$\frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{r_{SL}}{R} \right)^2 \right] - \frac{1}{3} \left[1 - \left(\frac{r_{SL}}{R} \right)^3 \right] \left[1 - \frac{k}{k_w} \left(\frac{L}{R+L} \right) - \frac{kR}{h(R+L)^2} \right] = \frac{k \Delta T}{R^2 \rho \lambda} t \quad (2.32)$$

que pode ser definida em termos das variáveis adimensionais:

$$\frac{1}{2} \left[1 - (1 - \zeta)^{2/3} \right] - \frac{1}{3} \zeta (1 - f_{mix}) = \phi \tau \quad (2.33)$$

onde,

$$\zeta = 1 - \left(\frac{r_{SL}}{R} \right)^3 \quad (2.34)$$

corresponde à fração de calor descarregado durante a solidificação, e

$$f_{mix} = \frac{k}{k_w} \left(\frac{L}{R+L} \right) + \frac{kR}{h(R+L)^2} \quad (2.35)$$

é um fator que combina as limitações impostas pelo material do involucro e a transferência de calor para o fluido externo. O fator f_{mix} tem em conta as contribuições resistivas da

transferência de calor através da camada solidificada e a transferência de calor por convecção. Note-se que elevados valores de f_{mix} implica que o processo é controlado por convecção no fluido, e/ou por condução na parede do reservatório. Neste caso, a solução quase-estacionária converge para

$$\zeta = \frac{3k\Delta T}{R^2 \rho \lambda f_{mix}} t \quad (2.36)$$

que no caso de controlo por condução na parede do reservatório, $k \gg k_w$:

$$\zeta = \frac{3\Delta T k_w (1 + R/L)}{R^2 \rho \lambda} t \quad (2.37)$$

da mesma forma, se o processo for controlado pela resistência na interface entre o reservatório e o fluido, $k \approx k_w \gg h$:

$$\zeta = \frac{3\Delta T h (1 + L/R)^2}{R \rho \lambda} t \quad (2.38)$$

As tendências demonstradas na Fig.2.14 e Fig.2.15, mostram que quando $k_w/L \ll k/R$, Fig.2.14 ou $h \ll k/R$ Fig.2.15, as soluções quase-estacionárias são próximas das soluções numéricas.

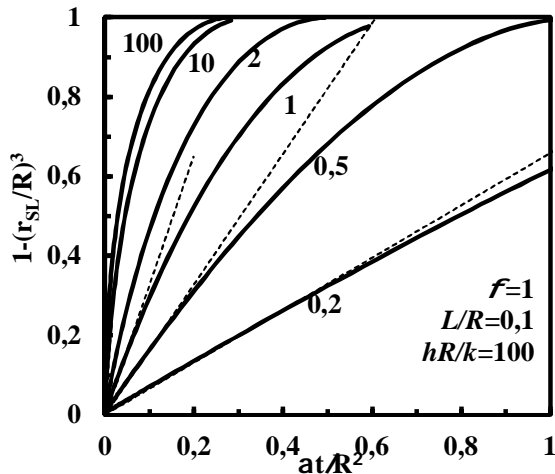


Fig.2.14 – Soluções numéricas (linhas a cheio) para a solidificação de um PCM encapsulado em geometria esférica, em condições de controlo por condução na parede do reservatório, $c_p \Delta T / \lambda = 1$, e $(k_w/L)/(k/R) = 100; 10; 2; 1; 0,5; 0,2$. As linhas a tracejado representam as soluções quase-estacionárias nas condições referidas, equação (2.37)

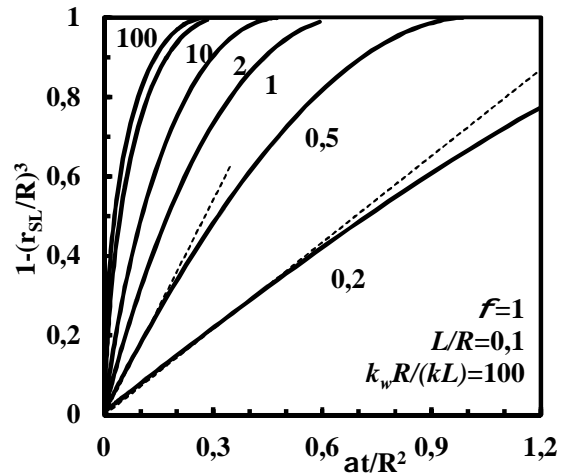


Fig.2.15 - Soluções numéricas (linhas a cheio) para a solidificação de um PCM encapsulado em geometria esférica, em condições de controlo por convecção no exterior do reservatório, $c_p \Delta T / \lambda = 1$, e $hR/k = 100; 10; 2; 1; 0,5; 0,2$. As linhas a tracejado representam as soluções quase-estacionárias para o controlo por condução na parede do reservatório, equação (2.38).

As soluções estacionárias também se aplicam em condições em que a descarga de calor é controlada pela condução na camada solidificada ($f_{mix} \ll 1$), desde que o calor sensível seja muito inferior ao calor latente ($\phi = c_p \Delta T / \lambda < 0,1$), o que é verdade para uma grande variedade de PCM. Contudo, a Fig.2.16 compara as soluções estacionárias, equação(2.39), com as soluções numéricas obtidas pelo método das diferenças finitas, de onde se destaca a aplicabilidade das soluções quase-estacionárias para $\phi = 1$, ou até superior, desde que garantam condições de controlo misto, ou seja $hR/k \leq 0,1$ e/ou $k_w R / (kL) \leq 0,1$. Para condições de controlo exclusivo por condução na camada de PCM solido, esperam-se desvios graduais das soluções estacionárias para $\phi > 0,1$. Contudo, se a energia do PCM estiver a ser descarregada em regime de controlo misto, a velocidade de descarga é controlada não só pela condução no PCM sólido mas também na parede e no exterior do reservatório.

$$\frac{\alpha t_{dis}}{R^2} = \frac{[0,5 - (1 - f_{mix})/3]}{\phi} \quad (2.39)$$

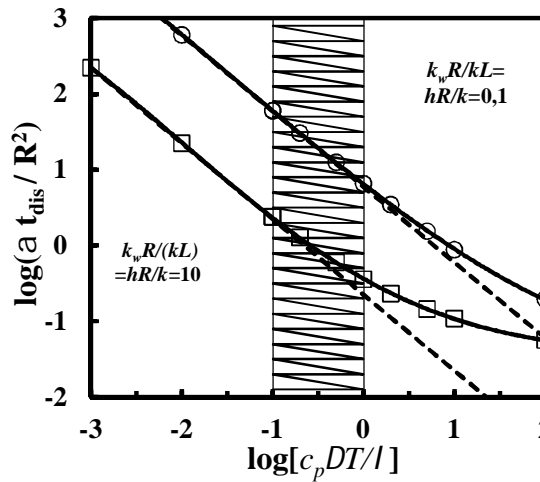


Fig.2.16 – Confronto entre os tempos de descarga obtidos pelo método proposto (símbolos), e em condições estacionárias (linhas a tracejado), para $10^{-3} \leq \phi \leq 10^2$, em condições de controlo misto.

2.5. Extensão para geometria cilíndrica

Muitas vezes, a aplicação de PCM em sistemas de armazenamento de calor ou frio, é feita por encapsulamento do PCM não só em geometria planar e esférica, mas também em configurações cilíndricas.

Neste contexto, uma das intensões futuras em termos de modelação da transferência de calor em PCM é a extensão do algoritmo desenvolvido à geometria cilíndrica, usando para isso as equações apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Balanços energéticos e mudanças de variáveis aplicadas a cada componente e a cada interface, para a geometria cilíndrica.

	<i>Dimensional</i>	<i>Adimensional</i>
Balanços	<i>PCM sólido</i>	$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$ $\frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + (1 - r_{SL}^*)(1 - w) \frac{dr_{SL}^*}{d\tau} \frac{\partial \theta}{\partial w} =$ $(1 - r_{SL}^*)^2 \frac{\partial \theta}{\partial \tau} - \frac{\theta(w, \tau)}{4} \left(\frac{1 - r_{SL}^*}{w(1 - r_{SL}^*) + r_{SL}^*} \right)^2$
	<i>Interface sólido líquido</i>	$\frac{dr_{SL}}{dt} = \frac{k}{\rho \lambda} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{r_{SL}}$ $\frac{dr_{SL}^*}{d\tau} = \frac{\phi}{r_{SL}^{*/2}} \left[\frac{1}{(1 - r_{SL}^*)} \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _1 - \frac{\theta(0, \tau)}{2r_{SL}^*} \right]$
	<i>Parede</i>	$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha_w} \frac{\partial T}{\partial t}$ $\alpha^* \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \frac{1}{L^{*2}} + \frac{\theta(z, \tau)}{4(zL^* + 1)} \right] = \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$
	<i>Interface sólido parede</i>	$\frac{k_w}{k} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{R+\delta} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{R-\delta}$ $\frac{\partial \theta}{\partial z} = \left(\frac{1}{k_w^*} - 1 \right) \frac{\theta(0, \tau)}{2} + \frac{1}{(1 - \xi)k_w^*} \frac{\partial \theta}{\partial w} \Big _{w=1}$
	<i>Interface parede fluido</i>	$\frac{k_w}{h} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{R_w} = T_{(R_w)} - T_c$ $k^* \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_L - \frac{1}{2} \frac{\theta(L^*, \tau)}{L^* + 1} \right] = h^* [(L^* + 1) - \theta(L^*, \tau)]$
Mudanças de Variável	<i>Temperatura</i>	$\theta = \frac{T_m - T}{T_m - T_c} \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2}$
	<i>Distância PCM</i>	$w = \frac{r_{SL} - r}{R - r_{SL}}$
	<i>Espessura reservatório</i>	$L^* = \frac{R_w - R}{R}$
	<i>Espessura PCM sólido</i>	$r_{SL}^* = \frac{r_{SL}}{R}$
	<i>Tempo</i>	$\tau = \frac{t\alpha}{R^2}$
	<i>Distância reservatório</i>	$z = \frac{r - R}{R_w - R}$
	<i>Coefficiente convecção</i>	$h^* = \frac{hR}{k}$
	<i>Factor energético e Cond. Térmica</i>	$\phi = \frac{c_p \Delta T}{\lambda}; k_w^* = \frac{k_w}{k}$

2.6. Conclusões

Resolveu-se um algoritmo numérico (baseado no método das diferenças finitas) para estudar a cinética da solidificação de PCM em geometria plana e esférica, tendo em consideração os efeitos da condução de calor no PCM solidificado, na parede do reservatório e ainda a transferência de calor para o fluido frio. Os riscos de falta de estabilidade e a convergência dos códigos foram eliminados através da normalização da escala de distâncias e de temperatura, e foram demonstradas numa gama alargada de incrementos de espaço (δw) e de tempo ($\delta \tau$). As soluções numéricas obtidas foram também confrontadas com soluções obtidas a partir do *Space Grid method*, verificando-se que as soluções deste divergem à medida que se aumenta os incrementos de espaço e de tempo.

As soluções numéricas foram confrontadas com soluções quase estacionárias, verificando-se que quando a descarga é controlada pela condução no PCM sólido, estas são aplicáveis quando a contribuição relativa o calor latente do PCM é maior que a contribuição do calor sensível, ou seja $\phi < 0,1$, o que é típico dos PCM comuns (principalmente os orgânicos). Em condições de controlo misto, as soluções quase estacionárias podem ser aplicadas quando $\phi < 1$.

3. Modelos físicos

3.1. Modelos para distribuição da fase condutora em série e em paralelo

As aproximações mais simples para simular as propriedades de transporte térmico em compósitos com inclusão de uma fase de elevada condutividade térmica consistem em modelos de distribuição em série ou em paralelo, Fig.3.1. Nestes casos, a condutividade térmica dos compósitos com distribuição em paralelo ($k_{c,par}$) ou em série ($k_{c,ser}$) da fase condutora pode ser descrita por:

$$k_{c,par} = f k_g + (1-f) k_m \quad (3.1)$$

$$k_{c,ser} = 1 / \left[f / k_g + (1-f) / k_m \right] \quad (3.2)$$

onde f é a fração volúmica de fase condutora (ex.: grafite), k_g e k_m as condutividades térmicas da fase condutora e da matriz respetivamente. Pela análise das equações enunciadas, conclui-se que os ganhos na condutividade térmica do compósito são maiores no caso da distribuição em paralelo. No caso da associação em série das fases de baixa e elevada condutividade, a condutividade do compósito é pouco superior à condutividade da matriz uma vez que $k_g \gg k_m$, logo $f/k_g \approx 0$.

3.2. Modelos para distribuição aleatória

Uma abordagem alternativa consiste em assumir distribuição aleatória de partículas condutoras, Fig.3.1. Neste caso, por analogia com a condução elétrica, podem ser utilizados modelos clássicos como o de McLachland [79, 80], que aplicado à condutividade térmica pode ser descrito por:

$$f = \left\{ 1 + \frac{\left[(k_g / k_m)^{1/p} - (k_g / k_m)^{1/p} \right] \left[f_{cr} + (1-f_{cr})(k_c / k_m)^{1/p} \right]}{\left[(k_c / k_m)^{1/p} - 1 \right] \left[f_{cr} (k_g / k_m)^{1/p} + (1-f_{cr})(k_c / k_m)^{1/p} \right]} \right\}^{-1} \quad (3.3)$$

onde f_{cr} representa a fração volúmica crítica (ou mínima) para garantir percolação entre as partículas de fase condutora e p é um parâmetro geométrico de ajuste, tipicamente próximo de 2 [80].

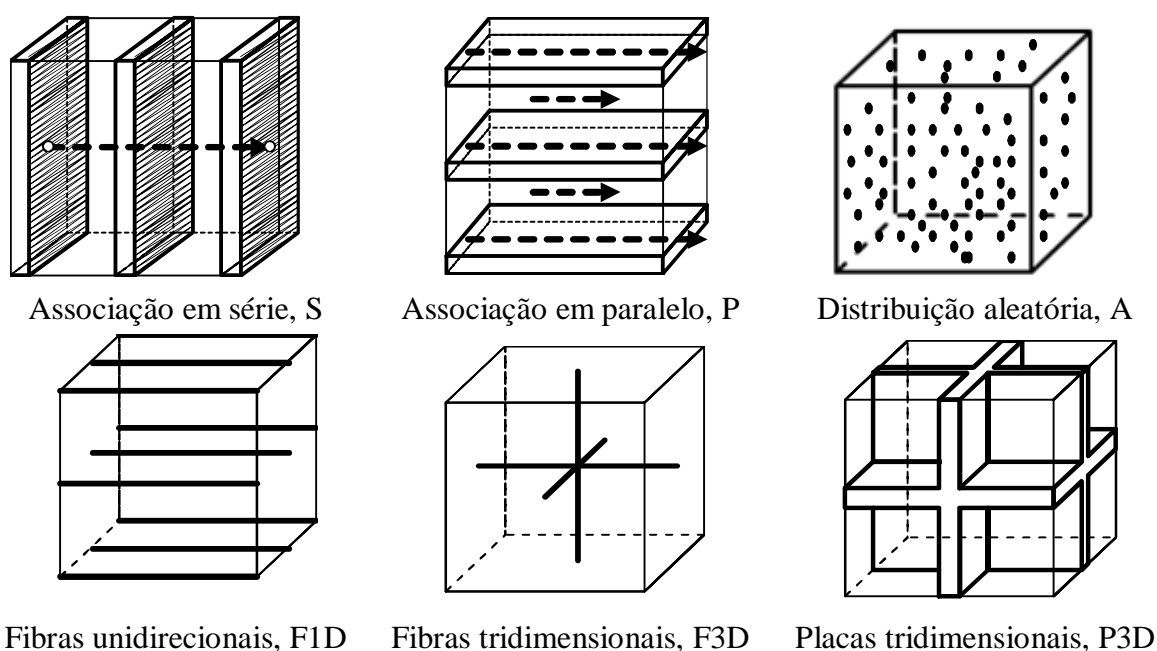


Fig.3.1 – Esquemas de vários modelos de condução térmica em compósitos.

3.3. Modelos para organização tridimensional da fase condutora

De acordo com as previsões de melhoria de condutividade térmica prevista pelos modelos apresentados, as diretrizes para a otimização do desempenho térmico dos compósitos devem basear-se na orientação preferencial da fase condutora, à semelhança da associação em paralelo, Fig.3.1 (P) e (F1D). As Fig.3.1 e Fig.3.2 apresentam, de forma esquemática, um conceito de compósito com arranjo tridimensional de placas condutoras (P3D), e o circuito equivalente correspondente, adequada para obter soluções representativas para a condução de calor no compósito. Este modelo foi usado como aproximação para o desenvolvimento de materiais de mudança de fase compósitos, de tipo núcleo-casca (*core-shell* em língua inglesa), processados por auto-organização de microestruturas celulares em meios emulsificados, tal como será demonstrado nas secções seguintes.

Os circuitos elétricos equivalentes são muitas vezes utilizados para resolver as equações representativas de transferência de calor em sistemas complexos [81]. Assim, o circuito apresentado na Fig.3.2, origina uma solução simples para a dependência da

condutividade térmica do compósito em função da razão entre as condutividades das fases constituintes e a fração volúmica da fase condutora.

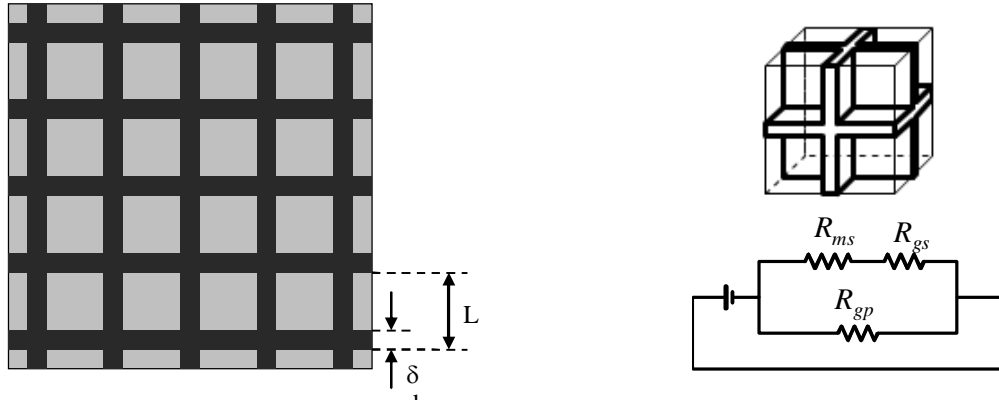


Fig.3.2 – Representação esquemática do modelo P3D, e respetivo circuito equivalente. As designações R_{ms} , R_{gs} representam a resistência térmica da matriz e da grafite em série e R_{gp} da grafite em paralelo.

O circuito equivalente proposto para o modelo P3D, Fig.3.2, prevê a existência de um fluxo decalor através das partículas condutoras (Q_{gp}), e de um fluxo secundário na associação em série da matriz de baixa condutividade e através da parede condutora (Q_{ser}). As equações que descrevem a resistência térmica em cada um dos componentes são:

$$R_{gp} = (L / k_g) / (2L\delta) \quad (3.4)$$

$$R_{ser} = R_{ms} + R_{gs} = \left[(L / k_m) + (\delta / k_g) \right] / (L - \delta)^2 \quad (3.5)$$

onde R_{ms} , R_{gs} representam a resistência térmica da matriz e da grafite em série, R_{gp} da grafite em paralelo, L distância entre as placas condutoras e δ a espessura das placas condutoras.

Assim, combinando o fluxo paralelo através das partículas condutoras Q_{gp} e o fluxo em série através das partículas e do PCM, Q_{ser} , obtém-se o fluxo total:

$$L^2 k_c \left(\frac{\Delta T}{L} \right) \approx 2(L\delta) \left(\frac{k_g \Delta T}{L} \right) + (L - \delta)^2 \Delta T \left[\left(\frac{L}{k_m} \right) + \left(\frac{\delta}{k_g} \right) \right]^{-1} \quad (3.6)$$

A partir da equação (3.6) pode deduzir-se a dependência entre a condutividade térmica do compósito e a razão entre a espessura e a distância entre placas das células de fase condutora, (δ/L) , em materiais compósitos de tipo núcleo-casca:

$$k_c = k_g \left[2 \left(\frac{\delta}{L} \right) - \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \right] + k_m \frac{1 - 4 \left(\frac{\delta}{L} \right) + \left(\frac{\delta}{L} \right)^2}{1 - \left(\frac{\delta}{L} \right) + \left(\frac{\delta}{L} \right) \left(\frac{k_g}{k_m} \right)} \quad (3.7)$$

que se relaciona com a fração volúmica de fase condutora através da seguinte relação:

$$f = 3 \left(\frac{\delta}{L} \right) - 3 \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{L} \right)^3 \quad (3.8)$$

Um modelo similar para descrever a condução de calor numa matriz tridimensional de fibras condutoras reduz-se a:

$$k_c \approx \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 k_g + \left[1 - \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \right] k_m \quad (3.9)$$

onde,

$$f = 3 \left(\frac{\delta}{L} \right) - 2 \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \quad (3.10)$$

As soluções dos modelos propostos estão representadas na Fig.3.3, de onde se destaca que a organização da fase condutora é um fator chave para melhorar a condutividade térmica dos compósitos utilizando baixos teores de fase condutora. Todas as previsões apresentadas pelos modelos foram calculadas assumindo uma diferença de duas ordens de grandeza entre a condutividade térmica das duas fases do compósito, ou seja $k_g : k_m = 100 : 1$, que é uma aproximação razoável para compósitos de grafite/parafina, com $k_m < 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1] e k_g próximo de $50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mesmo sem orientação preferencial [82]. Relativamente ao modelo de distribuição aleatória das partículas de grafite, as soluções apresentadas foram obtidas assumindo um limite de percolação típico de ($f_{cr} = 0,3$) e um fator geométrico de $p = 2$ [79, 80]. Para além dos resultados de melhoria da condutividade térmica dos compósitos previstos pelos modelos, a Fig.3.3 mostra resultados de condutividade térmica de compósitos (grafite e outros carbonos) apresentados na literatura, de onde se destacam os resultados obtidos com orientação preferencial da fase condutora como é o caso dos trabalhos de Zhong e seus co-autores [50] baseados na compressão prévia de grafite expandida, ou os trabalhos de Fukai com fibras de grafite [39].

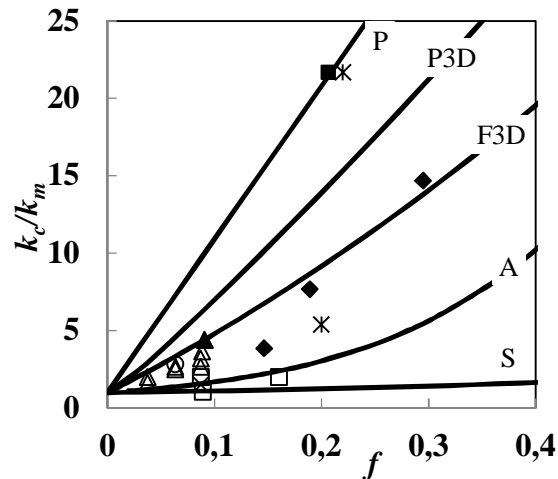


Fig.3.3 – Estimativas da condutividade térmica de compósitos com $k_g:k_m=100$ baseado nas seguintes distribuições/organizações da fase condutora: i) paralelo (P); ii) placas tridimensionais (P3D); fibras/tubos tridimensionais (F3D), aleatório (A); série (S). ■ Zhong [50], ♦ Fang [51], * Fukai [39], Δ Karaipekli [52-54], □ Sari [38, 44, 55-57], ○ Kim [58], x Cui [47], ▲ Wang [59].

3.4. Modelos para orientação preferencial de fase condutora anisotrópica

Os ganhos de condutividade térmica dos compósitos também podem ser condicionados por uma orientação aleatória das partículas de fase condutora quando a sua condutividade é muito anisotrópica, como sucede no caso da grafite. Por isso, importa rever o comportamento ideal para as situações apresentadas na Fig.3.4. Estas soluções servirão de base para o desenvolvimento de compósitos grafite-parafina, apresentados no capítulo 5, tirando partido da auto-organização das partículas de grafite nas interfaces entre o meio aquoso e a parafina líquida, em suspensões emulsificadas. A orientação preferencial das partículas de grafite nas interfaces entre o meio aquoso e a parafina líquida origina paredes de fase condutora com orientação preferencial, mediante evaporação da água.

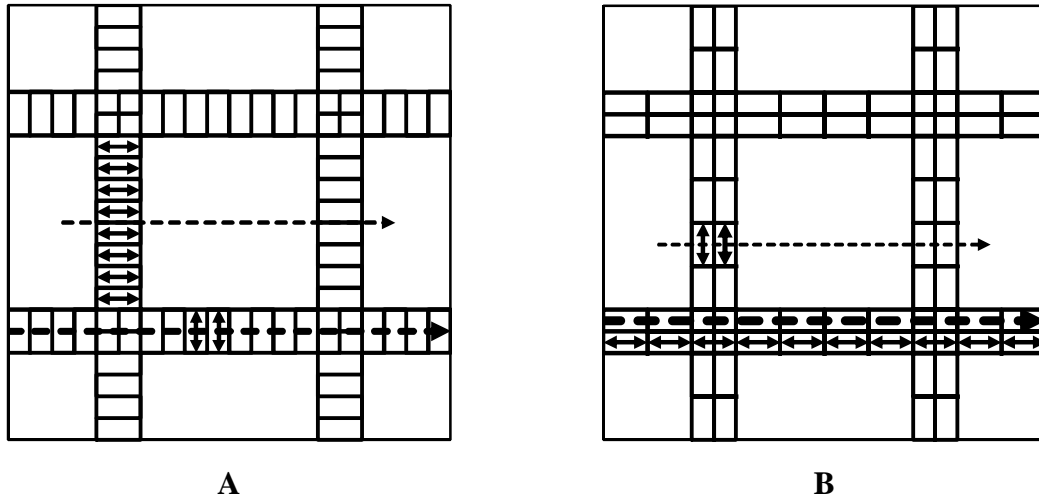


Fig.3.4 - Representação de compósitos com orientação de fase condutora anisotrópica.

Quando a fase condutora apresenta elevada anisotropia, com alinhamento paralelo à interface com a matriz isoladora (Fig.3.4A) a resistência na parede de fase condutora anisotrópica decresce para um valor mínimo, tirando partido da orientação preferencial na direção de condutividade máxima. Revendo as equações (3.4) a (3.7) obtém-se:

$$R_{gp} = \frac{L}{2k_{g,max}\delta} \quad (3.11)$$

$$R_{ser} = \frac{\frac{L}{k_m} + \frac{\delta}{k_{g,min}}}{(L-\delta)^2} \quad (3.12)$$

$$\frac{k_{c,max}}{k_m} = \frac{2k_{g,max}\delta}{k_m L} + \frac{\left(1 - \frac{\delta}{L}\right)^2}{1 + \frac{k_m \delta}{Lk_{g,min}}} \quad (3.13)$$

De igual modo, pode ser prevista a condutividade dos compósitos com orientação perpendicular à interface (Fig.3.4B) originando:

$$\frac{k_{c,min}}{k_m} = \frac{2k_{g,min}\delta}{k_m L} + \frac{\left(1 - \frac{\delta}{L}\right)^2}{1 + \frac{k_m \delta}{Lk_{g,max}}} \quad (3.14)$$

Quando as razões de condutividade entre a fase condutora e a matriz são superiores a uma ordem de grandeza e a espessura de parede condutora é relativamente fina, a Eq.(3.10) converge para $f \approx 3\delta/L$ e as Eqs.(3.13) e (3.14) reduzem-se respetivamente a:

$$\frac{k_{c,max}}{k_m} \approx \frac{2fk_{g,max}}{3k_m} + 1 \quad (3.15)$$

$$\frac{k_{c,min}}{k_m} \approx \frac{2fk_{g,min}}{3k_m} + 1 \quad (3.16)$$

Estas soluções permitem uma revisão dos modelos P3D (ou core-shell), tendo em vista a orientação preferencial de fases condutoras com elevada anisotropia (ex.: grafite). A Fig. 3.5 mostra alguns exemplos simulados, para ilustrar os efeitos da orientação preferencial, onde se verifica que a orientação preferencial das partículas condutoras é fundamental para a melhoria do desempenho térmico dos compósitos. Por exemplo, para uma fração volúmica de fase condutora de 20%, os ganhos de condutividade térmica podem ser superiores a 1 ordem de grandeza caso haja orientação das partículas condutoras segundo a sua direção preferêncial.

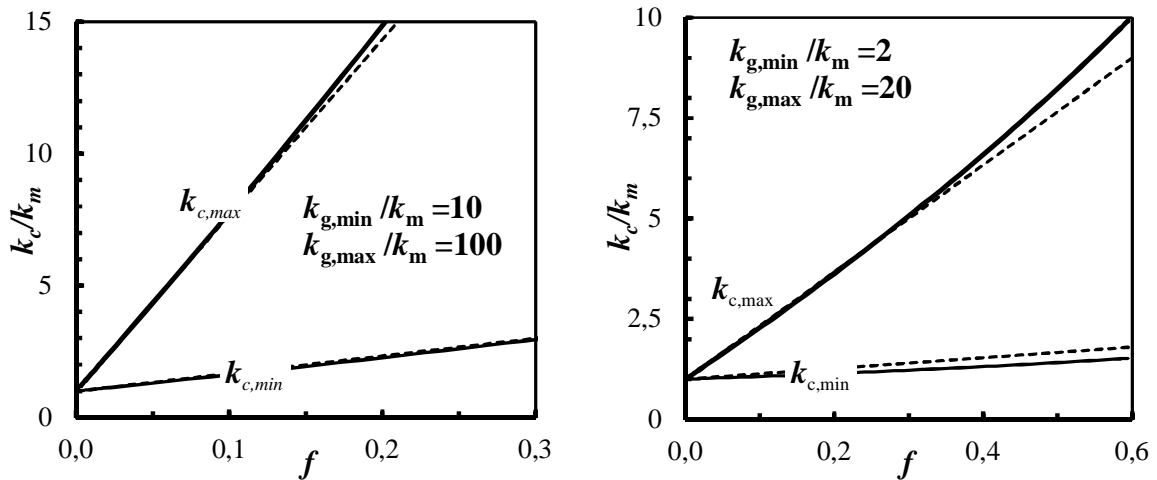


Fig. 3.5 - Previsões da variação de condutividade de compósitos P3D com fase condutora anisotrópica, sendo os limites superior e inferior correspondentes a orientação preferencial paralela à interface e perpendicular à interface, respetivamente. As linhas a tracejado descrevem as equações (3.15) e (3.16).

4. Metodologias experimentais

Os procedimentos experimentais descritos neste capítulo estão agrupados em seis grupos: i) preparação de materiais; ii) caracterização física; iii) caracterização estrutural com recurso a espectroscopia de infravermelho; iv) caracterização microestrutural utilizando microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e a medidas de estereologia; v) caracterização térmica (condutividade térmica e calor latente); vi) caracterização elétrica por espectroscopia de impedâncias (EI), que será igualmente utilizada para avaliar a estabilidade da fase condutora e a cinética dos processos de mudança de fase.

Atendendo à variedade de técnicas utilizadas, as mais elementares serão descritas de forma resumida, destacando-se principalmente as características técnicas dos equipamentos utilizados, as condições de utilização e aspetos relacionados com a preparação de amostras.

As técnicas mais específicas serão descritas detalhadamente, assim como as montagens experimentais desenvolvidas no âmbito do trabalho, e os princípios usados na preparação das mesmas.

4.1. Preparação de materiais

A Tabela 4.1 resume os vários tipos de compósitos desenvolvidos para melhorar o desempenho térmico de materiais para acumulação de calor e frio ao nível da condutividade térmica.

Tabela 4.1 – Compósitos desenvolvidos para superar as limitações cinéticas de PCM para aplicações de acumulação de calor e frio.

Tipo de aplicação	Fase condutora	PCM	Processamento
Acumulação de Frio	Grafite	Solução aquosa de colagénio	Dispersão aleatória
		Espuma de grafite impregnada com solução aquosa de colagénio	Impregnação de matriz de grafite
Acumulação de Calor	Al ₂ O ₃	Parafina	Emulsificação
		Parafina	Impregnação de matriz celular

Atendendo à diversidade de conceitos utilizados e à dependência das características dos compósitos com as suas metodologias de preparação, estas serão apresentadas nos capítulos 5, 6 e 7.

4.2. Caracterização física

A distribuição da fase condutora nos compósitos tem um papel muito importante no seu desempenho. No caso dos compósitos de grafite, existe uma diferença de pelo menos um fator de dois entre a densidade das fases dos compósitos. Este facto permite detetar a existência de pontos da amostra com maior concentração de uma das fases usando medidas de densidade pelo método de Arquimedes [83], usando a seguinte equação:

$$\rho_c = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_l \quad (4.1)$$

onde ρ_c representa a massa específica do compósito, ρ_l a massa específica do líquido imersor, m_1 a massa de fragmento e m_2 a massa de fragmento imersa no líquido.

No caso dos compósitos de grafite, as amostras foram fraturadas em condições criogénicas (para evitar a ocorrência de deformação plástica na fratura), tendo sido avaliada a densidade a 10 fragmentos de cada composição. Relativamente aos compósitos/matrizes celulares, as medidas de densidade foram igualmente úteis não só na avaliação do nível de impregnação das matrizes, mas também na determinação da sua porosidade, P ,

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (4.2)$$

sendo m_3 a massa de fragmento impregnado e imerso em água destilada.

4.3. Caracterização estrutural

A espectroscopia de infravermelho, usualmente designada por FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica ótica que deteta os movimentos vibracionais das ligações químicas, possibilitando a identificação do tipo de ligações químicas/grupos funcionais presentes na amostra [84].

O espectrómetro de infravermelho *Bruker Tensor 27 FT-IR* foi usado para estudar a interação entre o colagénio e a grafite e correspondentes alterações durante a gelatinização do colagénio, nos compósitos água-gelo/grafite.

4.4. Caracterização microestrutural

4.4.1 Microscopia eletrônica de varrimento

A caracterização microestrutural dos compósitos foi efetuada num microscópio eletrônico de varrimento, *Hitachi SU1510*. A qualidade e a fiabilidade da caracterização microestrutural é largamente dependente do sucesso da etapa de preparação de amostras. Neste contexto, para maximizar a qualidade e a quantidade de informação microestrutural obtida, foram usadas as seguintes estratégias de preparação:

i) Compósitos parafina-grafite: as amostras foram preparadas por duas estratégias;

- fratura em condições criogénicas, e posteriormente colocadas a 180 °C durante 2 h para vaporização superficial da parafina e consequente revelação dos detalhes microestruturais Fig.4.1 C;

- após a preparação do compósito, verteu-se uma gota para uma superfície plana, seguida de secagem durante 2-3 dias a 40 °C, para garantir que toda a água é removida, salvaguardando a integridade do microscópio eletrônico, Fig.4.1 D.

Também foram testadas metodologias de preparação apenas por fratura criogénica (Fig.4.1 A) e fratura criogénica seguida de dissolução superficial da parafina com éter (Fig.4.1 B), mas nenhuma destas revelou o detalhe microestrutural conseguido com as estratégias adotadas, Fig.4.1 C e D;

ii) Compósitos água-gelo/grafite: desidratação lenta da água, à temperatura de 40 °C até estabilização da massa do compósito (≈ 2 dias);

iii) Matrizes de Al_2O_3 : fratura por impacto e observação sobre a superfície de fratura;

iv) Compósitos parafina- Al_2O_3 : fratura por impacto seguida de vaporização superficial da parafina a 180 °C durante 2 h.

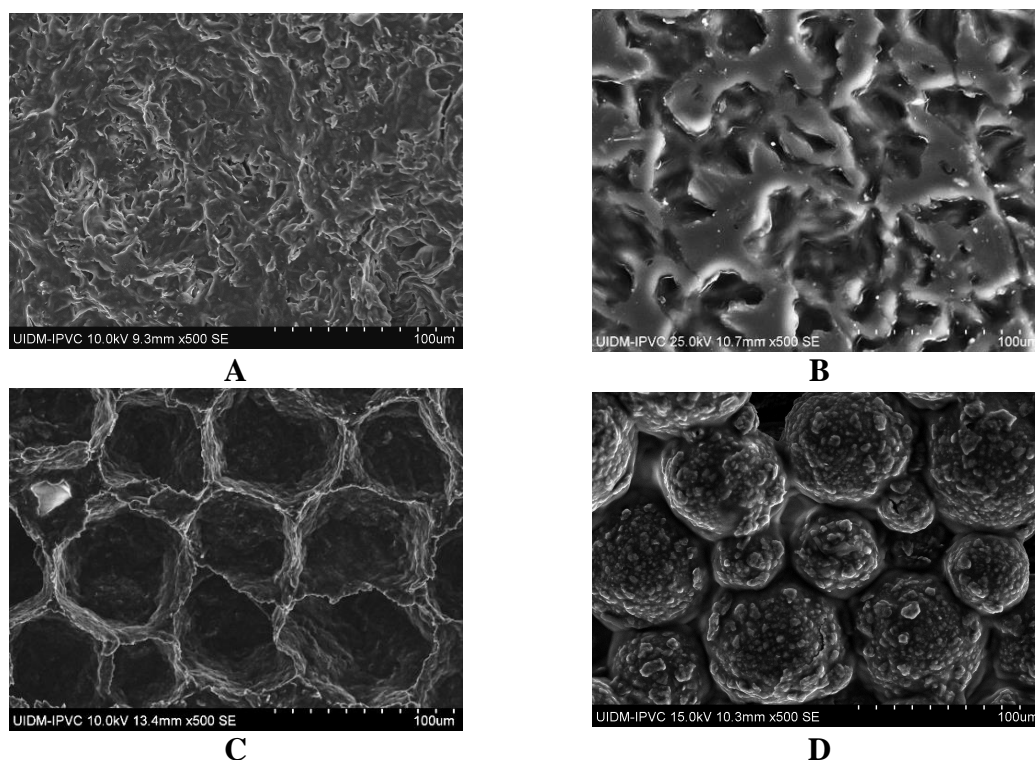


Fig.4.1 – Microestruturas de compósitos parafina/grafite (15 % m/m). A – observada sobre uma superfície de fratura sem vaporização da parafina; B – observada sobre uma superfície de fratura com posterior tratamento químico com éter durante 2 min para dissolução da parafina; C – observada sobre uma superfície de fratura com posterior tratamento térmico a 180 °C durante 2 h para vaporização da parafina; D – observação sobre superfície de amostra recolhida numa superfície plana após o final da preparação.

4.4.2 Estereologia

A estereologia é uma ferramenta de tratamento de dados que combina factos geométricos obtidos de forma aleatória e imparcial, com tratamento estatístico para extrapolar as características tridimensionais de um material com base em imagens de secções planas [85].

Esta ferramenta foi utilizada no âmbito dos estudos efetuados para determinar a distribuição e o tamanho das cavidades nas matrizes celulares de grafite e de Al_2O_3 , tendo-se recorrido ao programa informático *Estereologia* desenvolvido de forma dedicada para este tipo de análise microestrutural [86], e que se baseia num método linear para extrapolar as características tridimensionais do material.

4.5. Caracterização térmica

As limitações cinéticas em materiais de acumulação de calor ou frio estão inerentes à sua baixa condutividade térmica, usualmente melhorada por adição de uma fase condutora térmica, diminuindo o calor latente do compósito. Por esta razão, uma correta determinação destas propriedades físicas é fundamental na caracterização dos compósitos tendo em vista a sua utilização em sistemas de acumulação de calor ou frio.

4.5.1 Condutividade térmica

A literatura relevante relata a utilização de várias técnicas de medição da condutividade térmica, de onde se destacam não só as técnicas transientes do fio quente [87], do disco quente [44] e o *laser flash method* [88], mas também técnicas baseadas em aproximações estacionárias [89].

Para determinar a condutividade térmica dos compósitos foi desenvolvida uma montagem experimental, Fig.4.2, baseada num conceito estacionário. Esta é composta por dois cubos (10 cm de aresta) isolados termicamente em 5 das faces e um vidro com 15 mm de espessura e condutividade térmica conhecida ($1,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) na face restante. A amostra foi colocada entre as faces de vidro de cada um dos reservatórios, e a temperatura foi medida em cada uma das 4 faces de vidro por um termopar do tipo *K*, tal como representado na Fig.4.2.

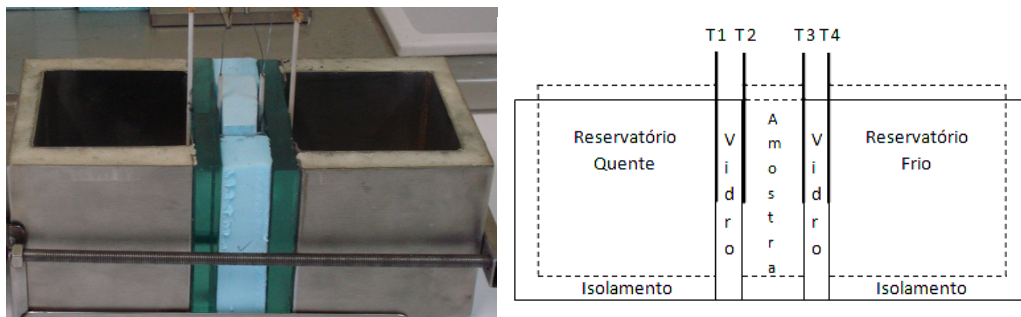


Fig.4.2 – Montagem experimental desenvolvida para determinação da condutividade térmica dos compósitos.

T1, T2, T3, T4 – temperaturas no reservatório quente, na interface entre o reservatório quente/amostra, na interface entre o reservatório frio/amostra e no reservatório frio respetivamente.

Em condições estacionárias, assume-se que o fluxo de calor que atravessa o material de referência (vidro) é igual ao que atravessa a amostra, ou seja:

$$k_{amostra} \frac{\Delta T_{amostra}}{L_{amostra}} = k_{ref} \frac{\Delta T_{ref}}{L_{ref}} \quad (4.3)$$

onde k_{ref} representa a condutividade térmica do material de referência, $L_{amostra}$ a espessura da amostra, L_{ref} a espessura do material de referência, ΔT_{ref} a diferença de temperatura do material de referência, $\Delta T_{amostra}$ a diferença de temperatura da amostra e $k_{amostra}$ a condutividade térmica da amostra. Reorganizando a equação anterior, a condutividade térmica da amostra pode ser calculada por:

$$k_{amostra} = \frac{k_{ref} \Delta T_{ref} L_{amostra}}{\Delta T_{amostra} L_{ref}} \quad (4.4)$$

Tipicamente a temperatura dos reservatórios é controlada por sistemas de leitura e resposta. Neste caso, foi desenvolvida uma metodologia de controlo da temperatura usando PCM de temperatura de fusão adequada à temperatura pretendida. A Fig.4.3 exemplifica uma medida de condutividade térmica, onde se destaca que T1 e T4 são praticamente invariantes durante a medida pois ambos estão em contacto com PCM na sua temperatura de fusão, um PCM orgânico de temperatura de fusão de 30 °C no reservatório quente, e uma mistura de água e gelo no reservatório frio.

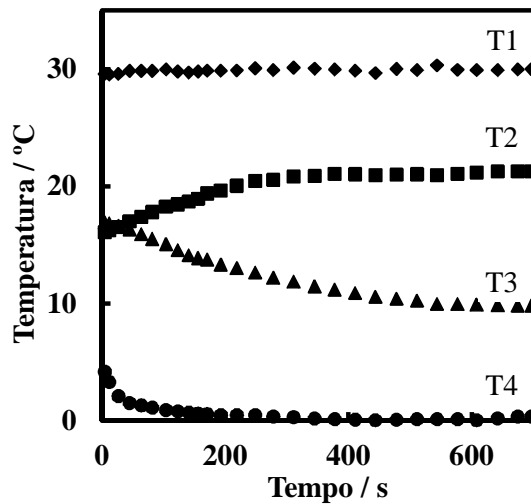


Fig.4.3 – Evolução da temperatura dos quatro termopares ao longo de uma medida de condutividade térmica.

A aquisição dos resultados foi feita numa aplicação informática desenvolvida em VBasic 6.0, associado a um multímetro (*Keithley 2700 Multimeter/Data Aquisition System*) através de uma placa GPIB (*General Purpose Interface Bus*) permitindo a aquisição da temperatura dos termopares ao longo do tempo de medida.

Para além da boa reprodutibilidade dos resultados obtidos, a fiabilidade da montagem experimental desenvolvida foi verificada por comparação da condutividade térmica medida com resultados retratados na literatura, Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Comparação entre resultados de condutividade térmica obtidos na montagem experimental desenvolvida e resultados da literatura.

Amostra	k , medido / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	k , literatura/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Ref.
Água	0,6 +/- 0,03	0,61	[1]
Glicerina	0,3 +/- 0,02	0,29	[2]
Parafina	0,42 +/- 0,02	0,4	[2]

As medidas de condutividade a temperaturas negativas foram efetuadas usando um equipamento comercial, *C-Therm thermal conductivity analyser* (TCI), porque os resultados experimentais em condições de temperatura negativa utilizando uma mistura água/gelo a 0 °C como fonte quente e dodecano ($T_f = -10$ °C) como fonte fria, não se mostraram de confiança uma vez que a condutividade térmica do gelo obtida no aparato experimental desenvolvido foi de $1,85 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ contra $2,2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ da literatura [90].

O TCI é um equipamento comercial para medidas de condutividade térmica baseado na técnica de placa quente modificada. Este aplica um fluxo de calor numa face da amostra, promovendo um aumento de temperatura, que induz uma alteração na voltagem do sensor de reflexão de calor. A velocidade com que varia a voltagem do sensor é utilizada pela aplicação informática do equipamento para obter a condutividade térmica da amostra.

Comparando os resultados experimentais obtidos na montagem desenvolvida com resultados obtidos no TCI, verificam-se diferenças inferiores a 2,5 %, Fig.4.4, confirmando a fiabilidade da montagem proposta para determinação da condutividade térmica à temperatura ambiente.

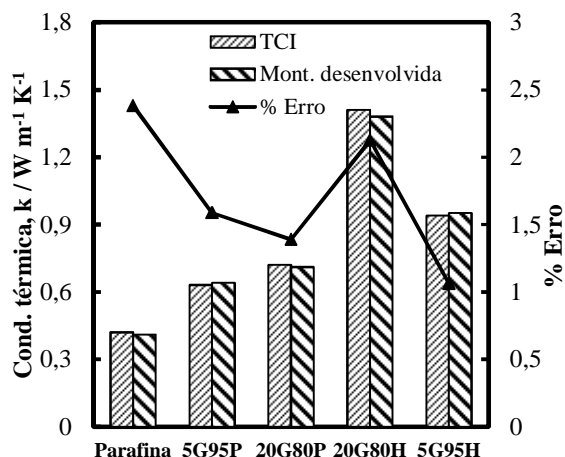


Fig.4.4 - Comparação entre os resultados de condutividade térmica obtidos no TCI e na montagem experimental desenvolvida. Compósitos de parafina com 5 e 20 % de grafite e em compósitos água-gelo/grafite com 5 e 20 % de grafite.

4.5.2 Calor latente

À semelhança da condutividade térmica, o calor latente é uma propriedade física de elevada importância para avaliar a viabilidade da utilização dos compósitos em sistemas de armazenamento de calor ou de frio, nomeadamente para avaliar de a introdução de uma fase condutora põem em causa a capacidade de armazenamento de energia por parte do PCM.

A determinação desta propriedade física pode ser feita por análise térmica diferencial, ATD ou calorimetria de varrimento diferencial (de notação inglesa DSC – *Differential Scanning Calorimetry*).

Na ATD, a amostra e o material de referência são aquecidos em simultâneo, a velocidade constante. Todos os fenómenos térmicos que ocorrem na amostra dão origem a uma diferença de temperatura, que atinge o seu máximo no fim da reação e se anula gradualmente até ser atingido o equilíbrio térmico. A utilização desta técnica para a determinação não só do calor latente mas também de calores de reação não é unanimemente aceite uma vez que possui uma série de fatores que provocam desvios de linha de base que distorcem os resultados, nomeadamente a velocidade de aquecimento, a natureza do suporte de amostras, a geometria dos cadinhos, a localização, natureza e dimensões dos termopares, a natureza da substância inerte utilizada como referência, a compactação da amostra e referência no cadinho e ainda a atmosfera do forno [91].

A calorimetria de varrimento diferencial é uma técnica termoanalítica que registra a diferença de energia necessária para aquecer a amostra e a referência à mesma velocidade de aquecimento, permitindo não só determinar a capacidade térmica e a energia/temperatura das reações/transformações que ocorrem na amostra [91]. Esta técnica foi desenvolvida para evitar ou compensar as limitações da ATD, sendo por isso amplamente utilizada para determinar calores latentes e calores de reação.

No âmbito da caracterização dos compósitos desenvolvidos, as propriedades térmicas como a temperatura de fusão e o calor latente foram determinadas por DSC, *Perkin Elmer (Norwalk, CT) DSC – 7*, utilizando safira como material de referência, velocidades de aquecimento e arrefecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em intervalos de temperatura $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima e abaixo do ponto de fusão do PCM.

4.6. Caracterização elétrica

Os materiais estudados foram caracterizados do ponto de vista elétrico por espectroscopia de impedâncias (EI) não só pela sua versatilidade mas também pela possibilidade de obter informações relativas a diferentes efeitos microestruturais e sua degradação, à semelhança da caracterização de eletrocerâmicos [92]. No ponto seguinte serão apresentados os princípios da técnica assim como as estratégias de análise de resultados e os detalhes relativos às montagens experimentais utilizadas.

4.6.1 Espectroscopia de impedâncias

A espectroscopia de impedâncias tem sido muito utilizada na caracterização elétrica de materiais com diversas aplicações em engenharia, como é o exemplo dos cerâmicos para sensores resistivos de oxigénio, membranas eletroquímicas e materiais de eletrodo para pilhas de combustível [93]. Nos materiais policristalinos a condutividade total resulta da combinação das contribuições associadas a processos de volume e de interface que compõem o material. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, e não permitem informações separadas da condutividade em volume, superfície e efeitos de eletrodo. A de-convulsão é conseguida através de medidas de impedância efetuadas em corrente alternada (*ac*) com representação no plano complexo.

Fundamentos básicos

Nas medidas de espectroscopia de impedância, os materiais são sujeitos a um potencial de excitação sinusoidal de baixa amplitude, sendo a corrente aplicada em função do tempo expressa por:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

onde E_0 representa a amplitude do sinal e ω a frequência angular.

A resposta do material, $I(t)$ é desfasada de uma constante, φ , e assume uma nova amplitude I_0 , de acordo com a seguinte equação:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.6)$$

É usual recorrer ao plano complexo para representar os resultados de espectroscopia de impedâncias. Para isso é necessário recorrer à relação de Euler, (4.7), para converter a função sinusoidal numa função exponencial.

$$\exp(ir) = \cos(r) + i \sin(r) \quad (4.7)$$

onde i representa o número imaginário e r um número real.

A relação de Euler permite reescrever o potencial aplicado, $E(t)$, e a corrente que atravessa o material, $I(t)$, que combinados representam a impedância complexa, Z^* , uma vez que $Z = E(t)/I(t)$.

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (4.8)$$

$$I(t) = I_0 \exp(i\omega t - \varphi) \quad (4.9)$$

$$Z^* = Z_0 (\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad (4.10)$$

ou recorrendo a coordenadas polares

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (4.11)$$

onde $Z' = |Z| \cos \varphi$ e $Z'' = |Z| \sin \varphi$, com o ângulo de fase, φ , dado por $\varphi = \arctg(Z''/Z')$

e $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$.

Apesar de existirem várias representações possíveis para os resultados de espectroscopia de impedâncias [93], no âmbito desta dissertação foi adotada a

representação de Nyquist (Z'' vs Z'), Fig.4.5, que permite a obtenção da resistência, R , do ângulo de fase e da frequência máxima ou de relaxação, ω_{\max} , sendo que esta última se relaciona com a capacidade, C , segundo a seguinte equação:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{R_e C} \quad (4.12)$$

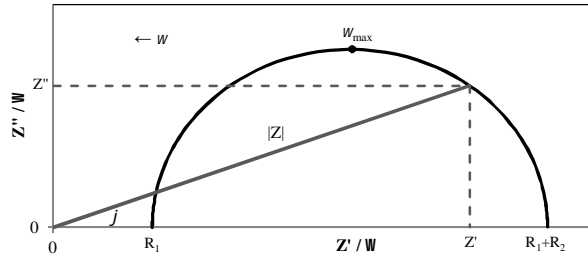


Fig.4.5 – Representação de Nyquist, Z'' vs Z' .

A grande dificuldade associada às medidas de espectroscopia de impedâncias é a interpretação dos resultados obtidos. A resposta de um determinado sistema em estudo é função da frequência da corrente *ac* aplicada e a sua interpretação deve conduzir à decomposição das respostas elétricas associadas às características microestruturais do sistema em estudo. Por esta razão, o tratamento de dados é tipicamente efetuado com recurso a circuitos equivalentes, que devem ser coerentes com os processos físicos presentes no sistema.

Análise por circuitos elétricos equivalentes

De uma maneira geral, os processos de condução dos materiais caracterizam-se por um conjunto de processos resistivos e capacitivos, podendo cada processo de transporte ser descrito como um circuito composto por uma resistência e um condensador em paralelo, normalmente designado por um elemento (RC), segundo o CDC (*Circuit Description Code*) proposto por Boukamp [94], Fig. 4.6. Neste contexto, a impedância total de um determinado processo com um elemento resistivo ($Z_R = R_e$) e um capacitivo ($Z_C = (i\omega C)^{-1}$) é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R_e}}{\frac{1}{R_e^2} + (\omega C)^2} - \frac{i\omega C}{\frac{1}{R_e^2} + (\omega C)^2} \quad (4.13)$$

O circuito RC descrito pela equação (4.13) está representado na Fig. 4.6. Cada ponto do semicírculo corresponde a uma determinada frequência do potencial de excitação, realçando a importância de trabalhar numa vasta gama de frequências, de forma a deconvulsionar os contributos de cada processo de transporte.

Na prática, o transporte de carga nos materiais é o resultado de um conjunto de processos de transporte em série não só dependentes do tipo de material, mas também das suas características microestruturais. Assim, do ponto de vista do circuito elétrico equivalente, muitas vezes são usados circuitos com vários elementos RC em série, Fig. 4.6. Note-se que matematicamente, existem diferentes circuitos equivalentes capazes de se ajustar a um determinado espectro de impedâncias. Neste contexto importa destacar que a seleção do circuito de ajuste a um determinado espectro deve ter em conta o conhecimento físico dos processos de transporte que ocorrem no material, para que o circuito escolhido seja adequado ao ajuste.

Do ponto de vista experimental, a utilização de circuitos equivalentes compostos por componentes ideais, nem sempre descreve de forma adequada um dado sistema físico, uma vez que muitas vezes os diagramas de Nyquist mostram arcos abatidos em vez de semicírculos perfeitos. Este comportamento pode dever-se à existência de uma gama de frequências de relaxação ou a eventuais processos de difusão presentes no material. Para resolver o problema do ajuste matemático e obter os valores de capacidade e resistência de cada um dos processos é necessário ter em consideração um novo elemento, designado por “elemento de fase constante”, EFC, Fig. 4.6, cuja impedância, Z_{EFC} , é dada por:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (4.14)$$

onde Q é uma “pseudocapacidade” independente da frequência, e n um parâmetro que varia entre 0 e 1. Quando $n = 0$, o EFC representa uma resistência ideal, quando $n = 1$, um condensador ideal e um Warburg quando $n = 0,5$, que fisicamente traduz uma reação controlada pelo transporte de matéria [95]. A capacidade de um processo não ideal (descrito matematicamente por um EFC) pode ser calculada através da seguinte equação:

$$C = \frac{(QR)^{1/n}}{R} \quad (4.15)$$

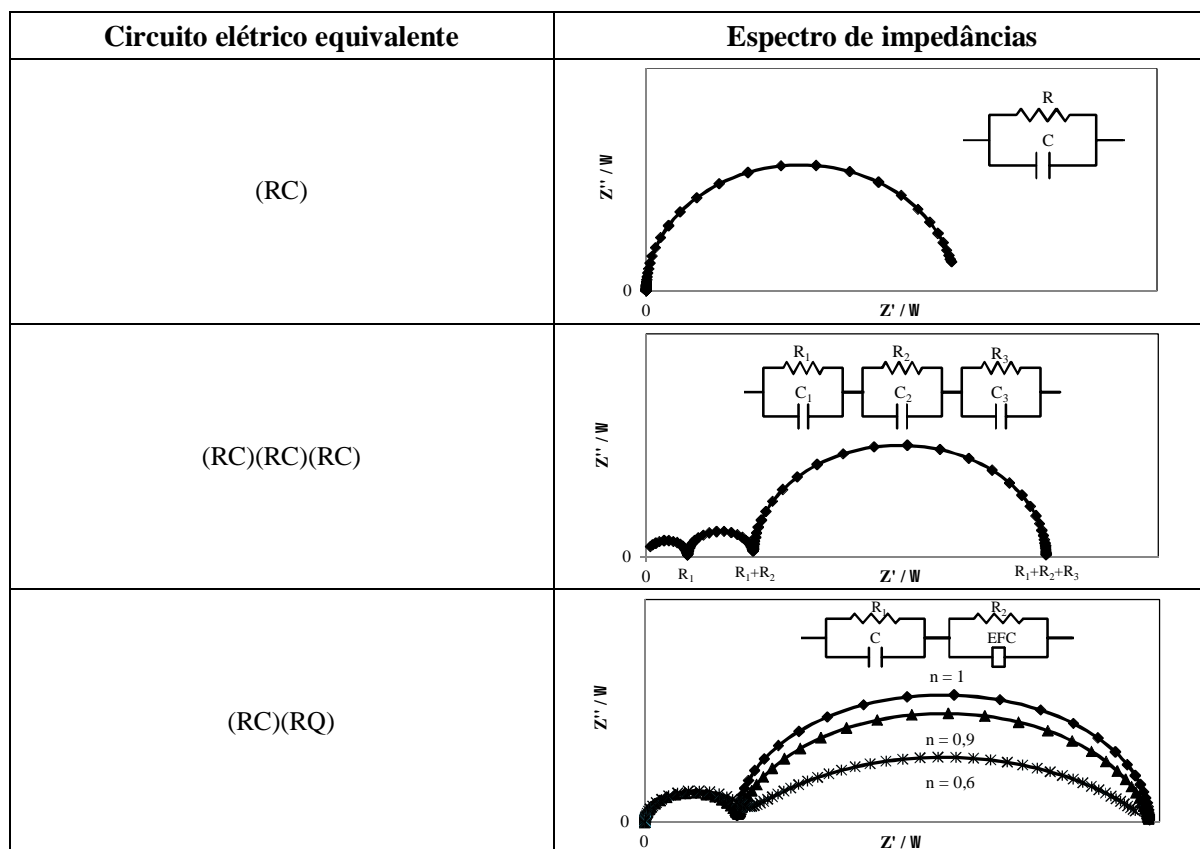


Fig. 4.6 – Espectros de impedâncias de circuitos (RC), (RC)(RC)(RC) e (RC)(RQ).

Atendendo à variedade de compósitos estudados, os circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos resultados não foi sempre o mesmo, tendo sido escolhidos com base no conhecimento físico do processo de transporte no material. Os ajustes numéricos aos resultados experimentais obtidos foram realizados na aplicação informática ISA [96].

A Fig.4.7, destaca a necessidade de utilizar um EFC para ajustar numericamente os resultados experimentais utilizando um circuito equivalente (RC)(RQ)(RQ), uma vez que o centro do arco intermédio e do arco de baixa frequência se encontram afastados do eixo das abcissas, Z' . A capacidade do arco das altas frequências foi obtida por análise de espectros de impedância da solução de colagénio, isto é, sem a adição de grafite.

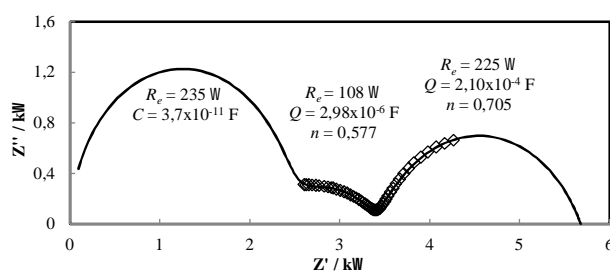


Fig.4.7 - Espectro de impedâncias de um compósito água – gelo com 15 % de grafite (m/m) distribuída aleatoriamente na solução aquosa de colagénio.

Montagem experimental para as medidas de impedância

Atendendo à variedade de compósitos desenvolvidos, os porta amostras de medida foram construídos de forma dedicada para cada tipo de compósito. As medidas de impedância foram efetuadas com uma ponte de impedâncias *Hewlett-Packard 4284A*, por vezes complementadas com um multímetro *Yokogawa 7552* para registo de temperatura com um termopar tipo *K*, com temperatura de junção fria de 0 °C, garantida por um banho de água-gelo. Ambos os equipamentos são dotados de interface *IEEE-488* para monitorização das medidas e aquisição de dados.

4.6.2 Avaliação do desempenho dos compósitos

A viabilidade da utilização de um material ou de um dispositivo numa aplicação específica é dependente do seu desempenho. Neste contexto, as medidas de caracterização elétrica foram utilizadas para:

- avaliar a estabilidade dos compósitos de grafite para acumulação de frio;
- estudar a cinética do processo de mudança de fase sólido/líquido nos compósitos de grafite para acumulação de frio;

Estabilidade dos compósitos

A estabilidade dos compósitos é fundamental para garantir a sua longevidade. Assim, a espectroscopia de impedâncias foi utilizada para monitorizar a estabilidade dos compósitos água-gelo/grafite. Para tal os compósitos foram preparados em condições controladas e de seguida vertidos para suportes de medida (Fig. 4.8) onde foram sujeitos a 20 ciclos de fusão/solidificação, tendo a fusão sido acompanhada por EI.

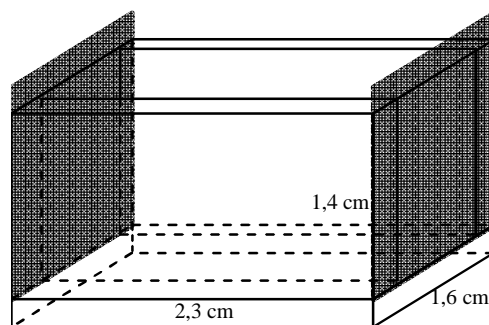


Fig. 4.8 – Esquema da célula de medida da estabilidade dos compósitos a ciclos de fusão/solidificação.

Cinética da mudança de fase

Equacionar a utilização de um PCM em sistemas de acumulação de calor ou de frio obriga à avaliação da cinética dos processos de carga e de descarga da energia acumulada no material.

O esquema apresentado na Fig.4.9 ilustra a célula desenvolvida para estudar a cinética da mudança de fase dos compósitos. A célula permite monitorizar os processos de fusão e de solidificação usando simultaneamente medidas térmicas (termopar tipo *K*, lido num multímetro digital *Yokogawa 7552*) e medidas de EI (*Hewlett-Packard 4284A*).

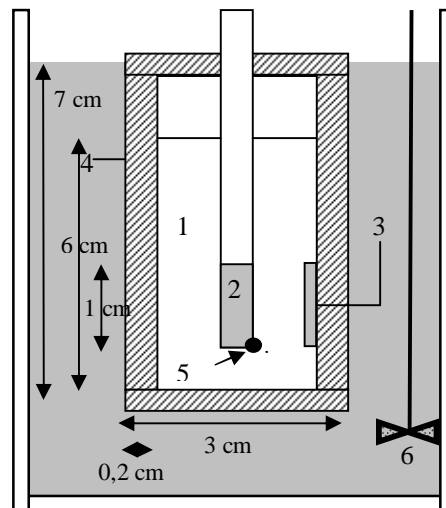


Fig.4.9 – Esquema da célula de avaliação da cinética de mudança de fase. 1-Compósito; 2-Eléctrodos; 3-Fios de medida; 4-Parede da célula; 5-Termopar tipo *K*.

A Fig.4.10 mostra a evolução da temperatura e da resistência eléctrica durante a fusão de um compósito de água com 30 % de grafite. O compósito foi retirado do congelador a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, colocado num banho de água sob agitação a $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para garantir que a transferência de calor era controlada pela condução no compósito. Note-se que no instante inicial, a resistência do compósito era consideravelmente elevada ($\approx 35\text{ k}\Omega$), diminuindo ao longo da fusão, e estabilizando durante a fusão.

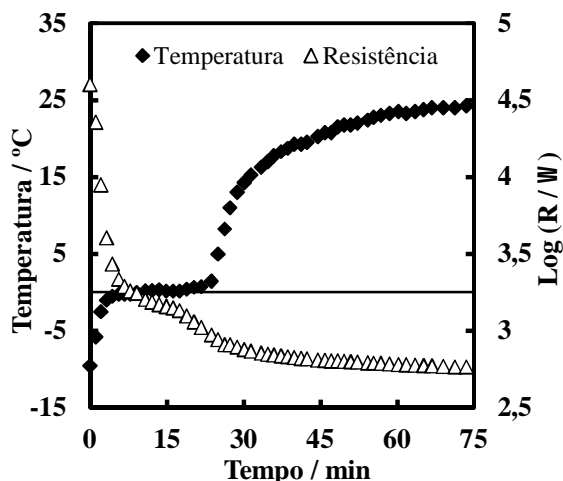


Fig.4.10 – Evolução da temperatura e da resistência elétrica de um compósito água–gelo com 30 % de grafite.

4.6.3 Avaliação da constrição em cerâmicos celulares

A análise microestrutural aos cerâmicos celulares de Al_2O_3 mostra diferentes níveis de conectividade entre as cavidades celulares, Fig. 4.11, afetando a capacidade de impregnação da matriz e o seu desempenho térmico.

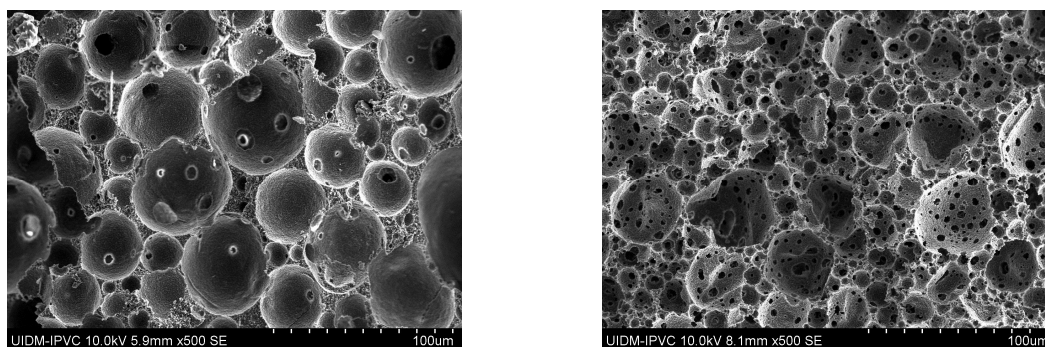


Fig. 4.11 – Exemplos de microestruturas de cerâmicos celulares (desenvolvidos segundo a metodologia apresentada no capítulo 6) com diferentes níveis de conectividade entre as cavidades.

Apesar da caracterização microestrutural dos cerâmicos celulares mostrar diferentes níveis de conectividade entre as células, este parâmetro é insuficiente para uma avaliação tridimensional da conectividade e correspondente percolação entre as cavidades celulares. Neste sentido, a espectroscopia de impedâncias foi utilizada para avaliar a constrição entre células após a impregnação da matriz celular de alumina com uma solução aquosa com 5 % (m/m) de colagénio. A metodologia é análoga à proposta por Moreira e seus co-autores

[97] para avaliar a permeabilidade de corpos porosos e baseia-se na diferença entre a condutividade elétrica da alumina porosa e da solução de colagénio.

Após a preparação da solução de colagénio, as amostras são colocadas durante 1 h em contacto com a solução em ebulição, para permitir a impregnação da matriz porosa. De seguida as amostras são arrefecidas para permitir a gelificação da solução de colagénio, e são colocados elétrodos (folhas de alumínio) em extremidades opostas da amostra. Os espectros de impedâncias são obtidos num intervalo de frequências de 20 a 10^6 Hz para permitir a de-convulsão dos contributos da matriz de colagénio e dos processos de elétrodo.

Assumindo um modelo de condução em paralelo ao longo das paredes resistivas de alumina, $R_{Al_2O_3}$, e da matriz de solução de colagénio, R_{col} , a resistência dos compósitos alumina-colagénio pode ser dada por:

$$R_{comp} = \left(R_{Al_2O_3}^{-1} + R_{col}^{-1} \right)^{-1} \approx R_{col} \quad (4.16)$$

onde a resistência da matriz de colagénio, $R_{col} \approx (f_c / x_o)(L_A / A) / \sigma_{col}$, está relacionada com a condutividade elétrica da solução de colagénio, σ_{col} , a fração de porosidade aberta, x_o , a razão geométrica entre a área e a distância entre elétrodos A/L_A , e o fator de constrição f_c , calculado por:

$$f_c \approx x_o \frac{AR_{comp}}{L_A \sigma_{col}} \quad (4.17)$$

onde a condutividade elétrica da solução de colagénio é $\sigma_{col} = 0,065 \text{ S m}^{-1}$.

5. Compósitos de grafite celular

A inclusão de partículas condutoras micro ou nanoestruturada (principalmente grafite) tem sido uma estratégia largamente testada para melhorar a condutividade térmica dos PCM. Contudo, tal como demonstrado no capítulo 3, quando a distribuição das partículas condutoras é aleatória são necessárias elevadas frações volúmicas ($> 15\text{-}20\%$ (v/v)) para que os ganhos na condutividade térmica sejam significativos, e para evitar a sedimentação das partículas de fase condutora [47]. No âmbito deste trabalho, inicialmente foi testada uma metodologia de preparação de compósitos parafina/grafite baseada na dispersão aleatória de partículas de grafite previamente intercalada em ultrasons com uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 (4:1, em volume) e exfoliada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com taxas de aquecimento até $450\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, numa montagem experimental desenvolvida para o efeito. Apesar das melhorias na condutividade térmica dos compósitos, o seu desempenho térmico e a estabilidade a ciclos de fusão/solidificação não se mostraram capazes de cumprir os objetivos propostos.

Assim, para a obtenção de um PCM com elevado desempenho térmico utilizando reduzidas frações de fase condutora, têm de ser utilizadas estratégias capazes de produzir compósitos com estruturas condutoras organizadas, no sentido de conseguir melhorias ao nível da condutividade térmica superiores a 1 ordem de grandeza. Publicações recentes relatam a preparação de compósitos parafina-grafite por a infiltração de espumas de grafite com elevada condutividade térmica, conseguindo aumentos de mais de 2 ordens de grandeza na difusividade térmica, com teores de grafite elevados, $25\text{-}60\%$ (m/m) [48, 49].

O modelo de condução de calor em compósitos baseado no design de microestruturas tridimensionais de placas de uma fase condutora (apresentado no capítulo 3) foi utilizado como diretriz para melhorar a condutividade térmica de PCM. Para tal, foi adotada uma metodologia de preparação de compósitos parafina/grafite com organização celular da fase condutora, baseada em emulsões do PCM líquido numa suspensão de grafite em meio aquoso, com adição de amido como estabilizador da suspensão.

5.1. Preparação

Os compósitos celulares de parafina/grafite, Fig. 5.1, foram preparados *in-situ* através da emulsificação de parafina líquida em meio aquoso, após prévia adição de amido e dispersão da grafite no meio aquoso, com base no seguinte procedimento:

- Dissolução do amido em água previamente aquecida à temperatura de gelatinização do amido (*Riedel-de Haen 33615*), $\approx 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 5 min sob agitação lenta;
- Dispersão da grafite (*Merck 1.04206.2500*) durante um tempo pré-determinado a velocidade elevada, usando um agitador *IKA T – 25 Ultraturax*;
- Emulsificação da suspensão de grafite com parafina (*Merck 1.07337.2500*) previamente fundida, com controlo da proporção volumétrica entre a suspensão e a parafina;
- Arrefecimento da emulsão resultante e manutenção durante 2 h a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, para promover a consolidação da suspensão aquosa por ação do amido;
- Secagem lenta da matriz aquosa, 3-4 dias, a temperaturas abaixo da temperatura de fusão da parafina, $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evitar a coalescência de gotas, mantendo as características microestruturais ao longo do processo de secagem.



Fig. 5.1 – Fotografia macroscópica de um compósito com 15 % (m/m) de grafite.

5.2. Otimização das condições de preparação

De acordo com a literatura relevante [98], a emulsificação é dependente da velocidade/tempo de agitação, da quantidade do agente estabilizante e ainda da relação entre as quantidades de cada uma das fases que compõem a emulsão.

Para uma melhor compreensão dos efeitos de cada uma das variáveis enunciadas nas características finais dos compósitos celulares de grafite (15 % grafite (m/m)), foi utilizando um plano fracionário de Tagushi [99], Tabela 5.1, para avaliar os efeitos de variáveis como a velocidade e o tempo de emulsificação, o conteúdo de amido e a proporção entre os volumes de suspensão e de parafina, não só na distribuição espacial do esqueleto formado (microestrutura), mas também nas propriedades de transporte dos compósitos resultantes, ou seja, condutividade térmica e elétrica.

A utilização de amido permite a estabilização da suspensão de grafite no meio aquoso, a emulsificação da mistura e ainda um significativo grau de auto-organização das partículas de grafite, Fig.5.2 (A). Para além da ação do amido, a secagem dos compósitos abaixo da temperatura de fusão da parafina previne a coalescência das gotículas de parafina, que em conjunto com o amido gelificado promove uma secagem e retração controladas da suspensão de grafite, convertendo-a num “esqueleto” estável mesmo após vários ciclos de fusão/solidificação do compósito, Fig.5.2 (B).

Tabela 5.1 – Condições de preparação (velocidade de agitação v , tempo de agitação t , conteúdo de amido s , razão volumétrica entre o conteúdo de suspensão aquosa e o conteúdo de parafina, $V^* = V_{susp} : V_{par}$), e correspondentes resultados do diâmetro médio das cavidades celulares, D , condutividade térmica, k , e condutividade elétrica, σ .

Amostra	Condições de preparação				Resultados		
	v / rpm	t / min	s % (m/m)	V^*	D / μm	k / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	σ / S m^{-1}
A1	10^4	5	3	0,7	90,7	7,3	0,852
A2	10^4	10	5	1	82,3	7,7	0,229
A3	10^4	15	7	1,3	131,4	7,3	6,34
A4	$1,5 \times 10^4$	5	5	1,3	91,4	8,3	5,15
A5	$1,5 \times 10^4$	10	7	0,7	98,8	5,4	1,26
A6	$1,5 \times 10^4$	15	3	1	70,1	5,4	1,28
A7	2×10^4	5	7	1	77,6	7,6	0,451
A8	2×10^4	10	3	1,3	76,8	5,5	2,58
A9	2×10^4	15	5	0,7	76,7	5,5	0,862

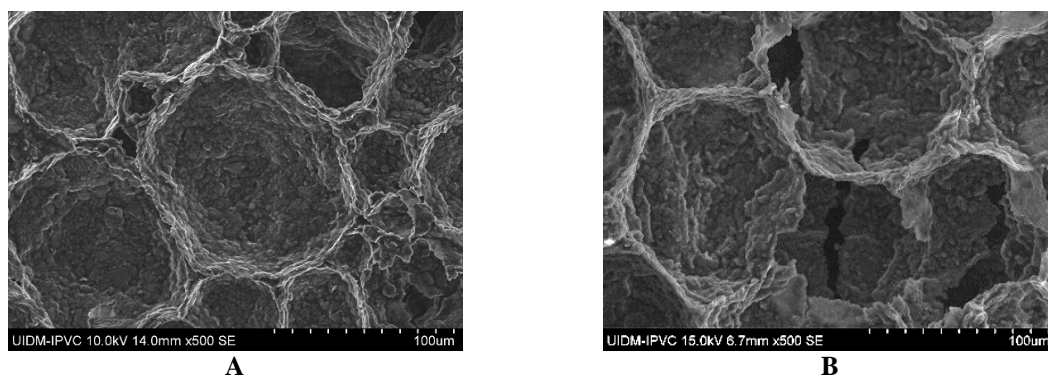


Fig.5.2 – Microestruturas de compósitos parafina/grafite antes (A) e após 20 ciclos de fusão (B).

A Tabela 5.1 resume as condições de preparação mais relevantes, e os correspondentes resultados em termos de tamanho médio das cavidades (70-130 μm), condutividade térmica (5,4-8,3 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e condutividade elétrica (0,6-6 S m^{-1}). Comparando a condutividade térmica e a condutividade elétrica de um compósito 15 % grafite (m/m) (preparado com distribuição aleatória das partículas de grafite), com um compósito de igual composição mas com organização celular, os ganhos são 5-7 vezes superiores (1,22 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) na condutividade térmica e de 6-7 ordens de grandeza da condutividade elétrica ($2,13 \times 10^{-7} \text{S m}^{-1}$). Estas diferenças devem-se à orientação preferencial das partículas que formam as estruturas celulares dos compósitos, como revelam as microestruturas apresentadas na Fig.5.2 e Fig.5.3, em concordância com as previsões dos modelos apresentados no capítulo 3. Para além disso, há a realçar que estes resultados foram obtidos utilizando grafite com área superficial específica relativamente baixa (12,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), quando comparada com outras utilizadas em trabalhos recentemente publicados (30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [100] ou 46 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [55]), e sem prévia expansão ou funcionalização.

O esqueleto de grafite, Fig.5.3, é o resultado da interface entre a fase aquosa e a fase orgânica formada no processo de emulsificação dos dois meios. Assim, as microestruturas das cavidades celulares são a base para a análise dos efeitos dos fatores relevantes (Tabela 5.1) no processo de emulsificação e os correspondentes efeitos na condutividade térmica e elétrica.

Para além da auto organização dos compósitos, a Fig.5.3 mostra que existem diferenças entre o alinhamento das partículas de grafite, explicando assim as diferenças na condutividade térmica e elétrica para o mesmo teor de fase condutora, Tabela 5.1.

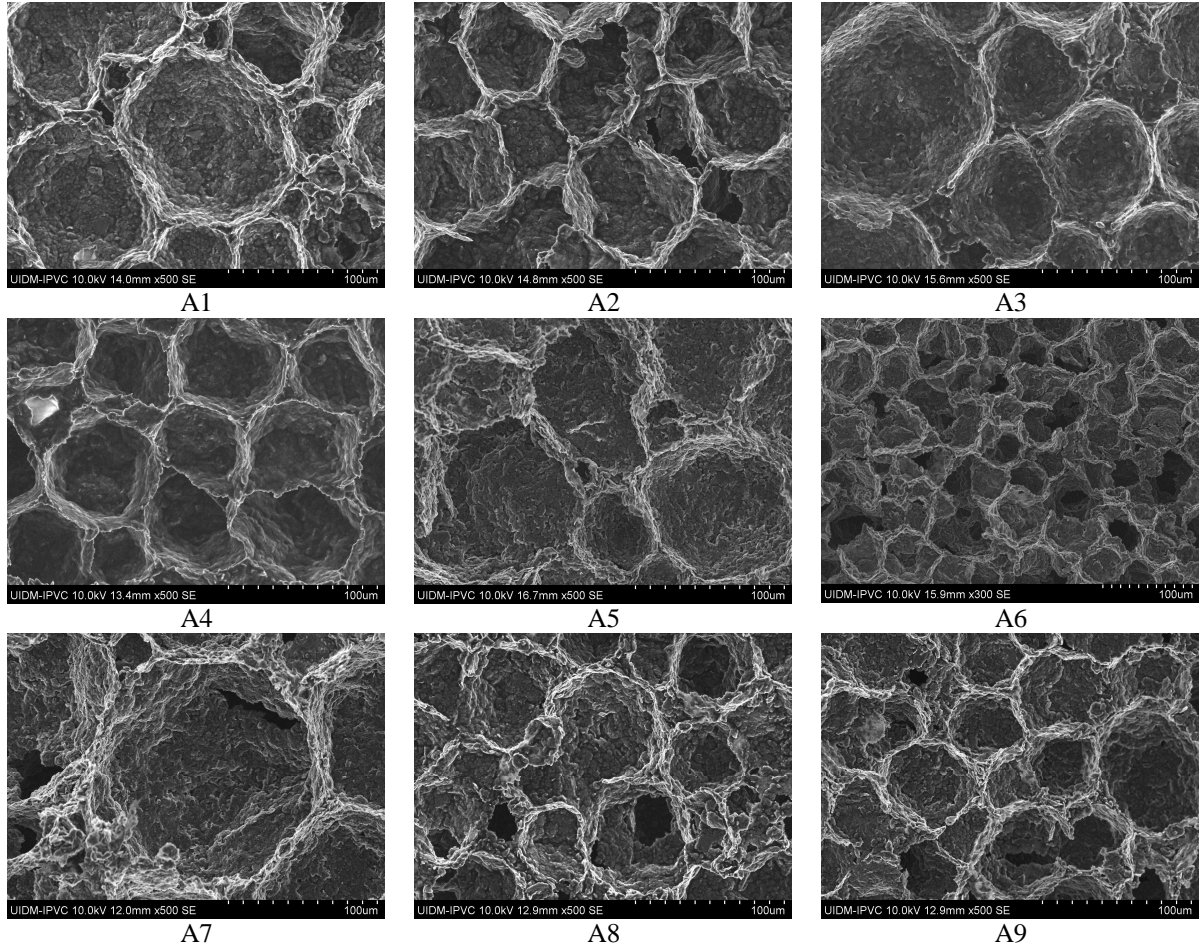


Fig.5.3-Microestruturas das amostras obtidas por emulsificação de suspensão de grafite em parafina. As cavidades celulares foram reveladas por vaporização superficial da parafina. Ampliação de 500X.

Foi aplicada uma análise multivariável, usando o método dos mínimos quadrados [101], aos resultados apresentados na Tabela 5.1, assumindo uma dependência linear do diâmetro das gotículas de parafina com as variáveis em estudo:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^9 \left[D_i - D_{av} - \alpha \left(\frac{v_i}{v_{av}} - 1 \right) - \beta \left(\frac{t_i}{t_{av}} - 1 \right) - \gamma \left(\frac{s_i}{s_{av}} - 1 \right) - \delta \left(\frac{V_i^*}{V_{av}} - 1 \right) \right]^2 \quad (5.1)$$

onde D_{av} representa o diâmetro médio das cavidades celulares de parafina, tendo em conta todas as amostras do plano de Tagushi. O índice av é igualmente usado para referir os valores médios dos restantes fatores. Os coeficientes $(\alpha, \beta, \gamma \text{ e } \delta)$ foram obtidos numericamente através da minimização dos erros $(\partial\varepsilon/\partial D_{av} = 0; \partial\varepsilon/\partial\alpha = 0; \partial\varepsilon/\partial\beta = 0; \partial\varepsilon/\partial\gamma = 0; \partial\varepsilon/\partial\delta = 0)$. Neste contexto, a dependência do diâmetro de cavidade, condutividade térmica e elétrica com a velocidade

de agitação, tempo de agitação, conteúdo de amido e razão entre o volume de suspensão e volume de parafina é dada respetivamente por:

$$D \approx 71 - 36,6(v/v_{av}) + 6,17(t/t_{av}) + 29,2(s/s_{av}) + 18,6(V^*/V_{av}^*) \quad \mu\text{m} \quad (5.2)$$

$$k \approx 7,7 - 1,85(v/v_{av}) - 1,67(t/t_{av}) + 0,875(s/s_{av}) + 1,61(V^*/V_{av}^*) \quad \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.3)$$

$$\sigma \approx -4,36 - 1,76(v/v_{av}) + 0,68(t/t_{av}) + 1,39(s/s_{av}) + 6,17(V^*/V_{av}^*) \quad \text{S m}^{-1} \quad (5.4)$$

Em concordância com as tendências citadas na literatura (ex.: [102]), e em conformidade com a equação

$$D \propto \left(\frac{\gamma}{\eta v} \right) \quad (5.5)$$

onde γ representa a energia interfacial e η a viscosidade do meio. Velocidades de agitação mais elevadas promovem tamanhos médios de cavidades mais baixos. Em sentido oposto, o teor de amido apesar de aumentar a viscosidade do meio [103], promove um aumento do tamanho das cavidades devido à ação compatibilizante entre a suspensão e o meio orgânico, diminuindo a energia interfacial [104] responsável pela compatibilização dos meios. Assim, a adição de amido provoca uma diminuição da razão γ/η_c e uma consequente diminuição do tamanho das cavidades, equação (5.5). O efeito da razão de volumes, $V^* = V_{susp} : V_{par}$, está ligado ao conteúdo de amido uma vez que este é dependente do volume de suspensão utilizado, assim, a contribuição da razão de volumes para o aumento do tamanho das cavidades está também relacionado com o aumento da razão γ/η .

No caso da condutividade térmica, equação (5.3) e Fig. 5.4 A, à semelhança do tamanho de cavidades, equação (5.2), a razão entre o volume de suspensão e o de parafina é a variável com mais influência, enquanto a velocidade de agitação é o parâmetro com maior contributo negativo. Assim, o efeito predominante da razão de volumes deve-se à maior facilidade de organização das partículas de grafite combinada com o aumento do tamanho das cavidades. O principal papel do amido é promover não só na formação, mas também a estabilidade do esqueleto de grafite, este impede a reorganização das partículas de grafite durante etapa de secagem, e contribui para uma melhor adesão das partículas de

grafite (ver Fig.5.3 A3 - 7% amido, A4 - 5% amido e A6 - 3 % amido), daí o seu contributo positivo na condutividade térmica do compósito.

A condutividade elétrica foi também determinada por ser uma forma bastante sensível para avaliar a percolação no esqueleto de grafite. A condutividade elétrica da parafina é da ordem de 10^{-7} S m^{-1} , que é várias ordens de grandeza inferior à grafite (tipicamente $> 10^3 \text{ S m}^{-1}$ [105]), fazendo com que a condutividade elétrica dos compósitos seja dependente da percolação através da fase condutora, sendo por isso muito sensível aos contactos grafite-grafite e à orientação do esqueleto de grafite. A equação (5.4) permite verificar o impacto positivo da razão de volumes e teor de amido na condutividade elétrica dos compósitos, e a influência negativa da velocidade de agitação, Fig. 5.4 B, em concordância com as tendências verificadas na condutividade térmica.

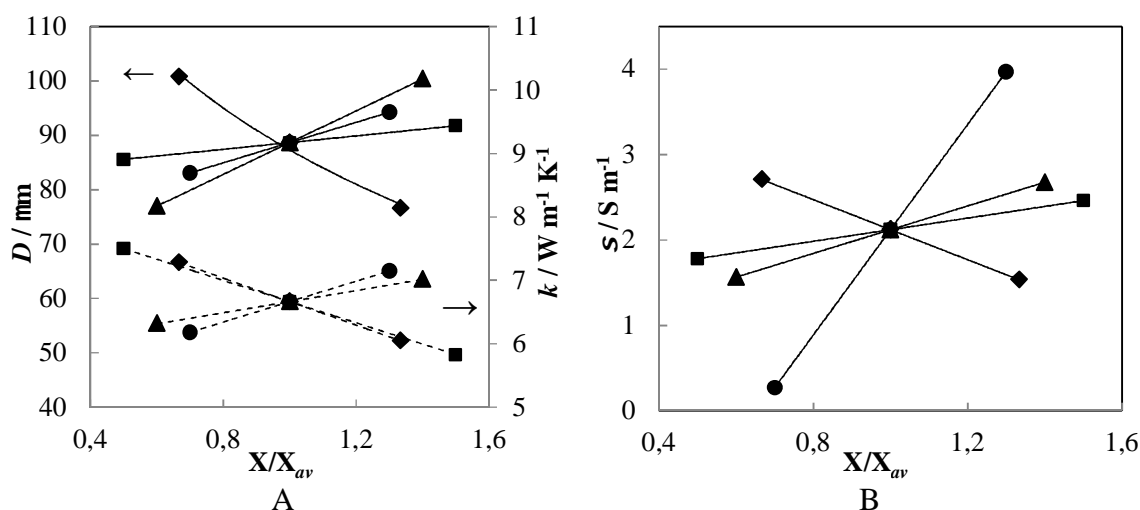


Fig. 5.4 – Influência dos parâmetros de processamento no: A - tamanho médio de cavidades, D , e condutividade térmica, k ; B – condutividade elétrica, σ . ♦ representa v/v_{av} , ▲ s/s_{av} , ● V^*/V^*_{av} e ■ t/t_{av} . X/X_{av} representa a razão entre o parâmetro em estudo (v , s , V^* , t) e a sua média.

5.3. Conclusões

A adição de amido permite a estabilização da suspensão de grafite em meio aquoso e a sua emulsificação em parafina líquida com elevado grau de auto organização das partículas de grafite. Um dos fatores de elevada importância no processamento deste tipo de compósitos é a solidificação da parafina durante a secagem, uma vez que previne a coalescência das gotas de parafina, que combinada com a gelificação do amido permite uma secagem e retração controlada. A suspensão de grafite é assim convertida num esqueleto (*core-shell*) auto organizado formado pelas partículas de grafite, que se mantém estável após ciclos de fusão/solidificação e confere ao compósito um aumento significativo

da condutividade térmica, fundamental para aplicações de armazenamento com requisitos ao nível do tempo de resposta e da potência de descarga.

Com base no plano de Tagushi utilizado para avaliar as variáveis relevantes no tamanho médio das cavidades, condutividade térmica e condutividade elétrica dos compósitos, as condições de preparação selecionadas para a preparação deste tipo de compósitos são $V^* = V_{susp} : V_{par} = 1,3$; % amido = 5; tempo agitação de 10 minutos e velocidade de agitação de 15000 rpm.

6. Cerâmicos celulares

Os cerâmicos porosos com microestruturas celulares têm uma vasta gama de potenciais aplicações devido às suas propriedades físicas particulares, como a baixa densidade, elevada permeabilidade, elevada área específica, resistência mecânica, baixa condutividade e elevada resistência ao choque térmico sem sacrifício relevante de refrateriedade e resistência química em condições extremas [106]. Apesar das suas propriedades, o enquadramento deste tipo de materiais em aplicações específicas depende principalmente do tamanho médio de cavidades, Fig. 6.1, e da porosidade total que na prática são dependentes das características microestruturais como a forma e distribuição das cavidades, espessura e da conectividade entre os poros.

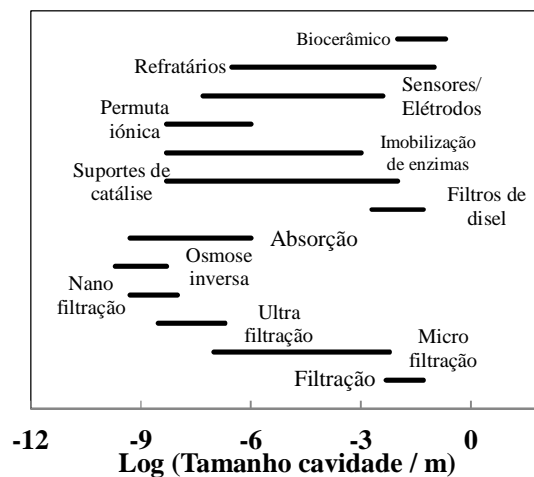


Fig. 6.1 – Gama de tamanho médio de poro de várias aplicações representativas [106-111].

Os cerâmicos celulares com células fechadas são tipicamente associados a aplicações de isolamento térmico, enquanto a conectividade entre as células é fundamental para aplicações de filtração ou catálise [112]. A variedade de propriedades requeridas pela vasta gama de potenciais aplicações é dependente do método e condições de preparação [113]. Assim, o processamento é a chave para um correto controlo das características físicas e microestruturais dos cerâmicos celulares e correspondente potenciação deste tipo de materiais em várias aplicações tecnológicas [114-118].

O processamento dos cerâmicos celulares é precedido da preparação de uma suspensão que posteriormente é transformada numa matriz cerâmica celular por metodologias como:

- i) infiltração de uma esponja polimérica reticulada, que posteriormente é pirolisada antes do tratamento térmico para sinterização da matriz cerâmica [106, 118-121];
- ii) *gel casting*, por dispersão de um agente gelificante à suspensão cerâmica, removido durante o tratamento térmico [122-124];
- iii) revestimento de diferentes objetos (ex.: esferas) de material orgânico com uma suspensão cerâmica, que é posteriormente eliminado por tratamento térmico [125];
- iv) emulsificação de uma suspensão cerâmica com um líquido orgânico volátil, seguido da sua evaporação lenta [102].

De seguida será apresentada uma metodologia inovadora baseada na emulsificação de uma suspensão cerâmica em parafina fundida. A principal vantagem desta estratégia é a estabilização da suspensão por ação da solidificação das gotas de parafina, permitindo que a secagem (abaixo da temperatura de fusão da parafina) ocorra sem coalescência das gotas de parafina formadas durante a emulsificação.

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos de preparação de emulsões onde são estudadas a influência de parâmetros como a velocidade/tempo de emulsificação e o teor de sólidos da fase continua [102, 110, 113]. Tirando partido da informação disponível acerca da preparação de cerâmicos porosos por emulsificação, avaliaram-se as vantagens da utilização de uma fase orgânica sólida à temperatura ambiente e a influência de variáveis alternativas como a presença de colagénio como tensioativo e a viscosidade da emulsão, nas características microestruturais de cerâmicos celulares de alumina.

O enquadramento dos cerâmicos celulares com a cinética da transferência de calor em materiais com mudança de fase deve-se à sua condutividade térmica ($\approx 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), que apesar de ser mais baixa que a grafite, é cerca de duas ordens de grandeza superior aos PCM comuns, por isso a sua utilização é adequada para superar as limitações cinéticas de PCM. Não obstante, a utilização de esqueletos de cerâmicos porosos para suportar o PCM permite obter compósitos com resistência mecânica melhorada e com possibilidade de ser aplicados em componentes de eletrónica devido à natureza isoladora (elétrica) dos materiais cerâmicos a baixa temperatura.

6.1. Preparação

A preparação dos compósitos celulares de parafina/ Al_2O_3 é precedida da preparação de uma matriz porosa de Al_2O_3 através de uma emulsão entre uma suspensão aquosa e uma parafina. A suspensão de Al_2O_3 (*Alcoa CT3000*) com 50 % (v/v) em sólidos, estabilizada com uma viscosidade entre 500-600 cP, com Dolapix PC-67 (10 % (v/v)) foi adicionada a parafina (*Merck 1.07337.2500*) previamente fundida a 80 °C, numa proporção volumétrica de 1:2 (suspensão: parafina). Adicionou-se ainda 6 % (v/v) de surfatante dodecil sulfato de sódio (*Sigma-Aldrich L6026*) relativamente ao volume de emulsão, diferentes teores de colagénio para estabilizar a fase continua por gelificação do colagénio, e ainda diferentes quantidades de desfloculante (*Dolapix PC-67*) para alterar a tensão de superfície entre as fases da emulsão, Tabela 6.1.

A mistura resultante foi emulsificada por agitação mecânica durante 10 min a 1000 rpm, à temperatura de 80 °C para evitar a solidificação da parafina. De seguida as emulsões foram submetidas a duas fases de secagem, 24 horas à temperatura ambiente para promover a solidificação das gotas de parafina (evitando a coalescência de gotas durante o processo de secagem) e induzir a gelatinização da suspensão de Al_2O_3 , seguindo de um período de secagem de 3 dias a 50 °C, de onde resultaram materiais macroscopicamente idênticos aos da . A sinterização deu-se num forno *Termolab* com controlador *Shimaden FP21* num ciclo térmico que será discutido de seguida. A metodologia que acaba de ser apresentada encontra-se esquematizada na Fig.6.3.

Tabela 6.1 - Condições de preparação das emulsões. V_d/V_e designa a razão entre o volume de desfloculante (adicionado à emulsão) e o volume de emulsão, % Col o conteúdo de colagénio e η a viscosidade da emulsão.

Amostra	Preparação		
	V_d/V_e	% Col. (m/m)	η / Pa s
D0	0	0	2,9
D0C	0	5	19,0
D1C	1/30	5	7,0
D2C	2/30	5	6,1
D3C	3/30	5	5,2

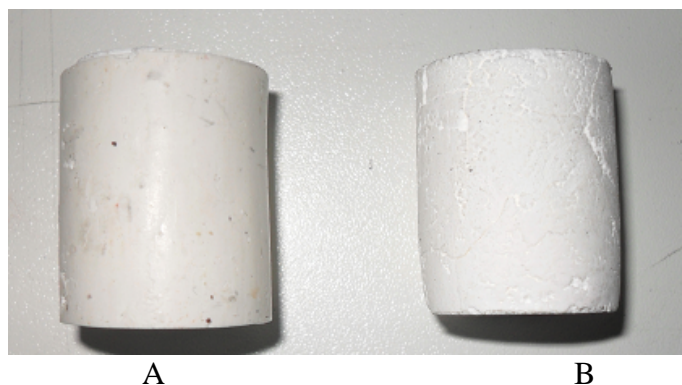


Fig. 6.2 – Fotografia macroscópica de um cerâmico celular em verde (A) e sinterizado (B).

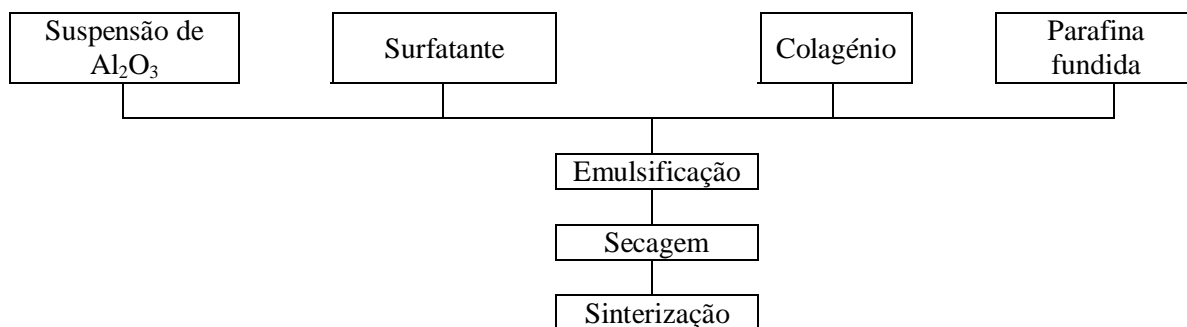


Fig.6.3 – Esquema de preparação das matrizes celulares de Al₂O₃.

A etapa de consolidação/sinterização tem elevada importância uma vez que a eliminação da fase orgânica pode comprometer a estabilidade da matriz. Por esta razão, o ciclo térmico usado para sinterizar as emulsões foi ajustado de forma a permitir uma eliminação lenta da parafina. Para tal recorreu-se a análises térmicas diferenciais (ATD) e análises termogravimétricas (ATG) efetuadas em atmosfera de ar e de CO₂, com recurso a um sistema simultâneo de análise *Netzsch STA 409 EP*. O primeiro pico endotérmico, Fig. 6.4 A, ocorre perto da temperatura expectável para a fusão da parafina, $\approx 64\text{ }^{\circ}\text{C}$. A banda exotérmica entre os 250 e os 450 $^{\circ}\text{C}$ é acompanhada por uma perda de massa e é associada à eliminação da parafina, tal como comprova a ATD/ATG da parafina pura. Neste sentido, as amostras foram inicialmente aquecidas lentamente ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até 200 $^{\circ}\text{C}$, seguida de um patamar de 3 h. De seguida manteve-se a velocidade de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 500 $^{\circ}\text{C}$ para garantir a eliminação lenta de toda a parafina. As amostras foram então aquecidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até à temperatura de sinterização (1550 $^{\circ}\text{C}$) onde são mantidas durante 2 h e de seguida arrefecidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ver Fig.6.5. Note-se que devido à inércia térmica do forno, o segmento de arrefecimento não é cumprido, ou seja do ponto de vista prático a velocidade de arrefecimento é inferior a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Este tratamento térmico minimiza os riscos de rutura dos cerâmicos por

libertação repentina de gases. Contudo, as condições atuais podem ser facilmente modificadas de modo a promover a volatilização lenta da parafina, evitando a combustão. Para tal basta alterar a atmosfera de ar por uma atmosfera inerte adequada como N_2 ou CO_2 , e eventualmente utilizar uma taxa de aquecimento mais baixa, para permitir a volatilização lenta da parafina antes de atingir a temperatura de ebulição, ver Fig. 6.4 B, permitindo assim a volatilização da parafina, seguida de condensação para nova utilização.

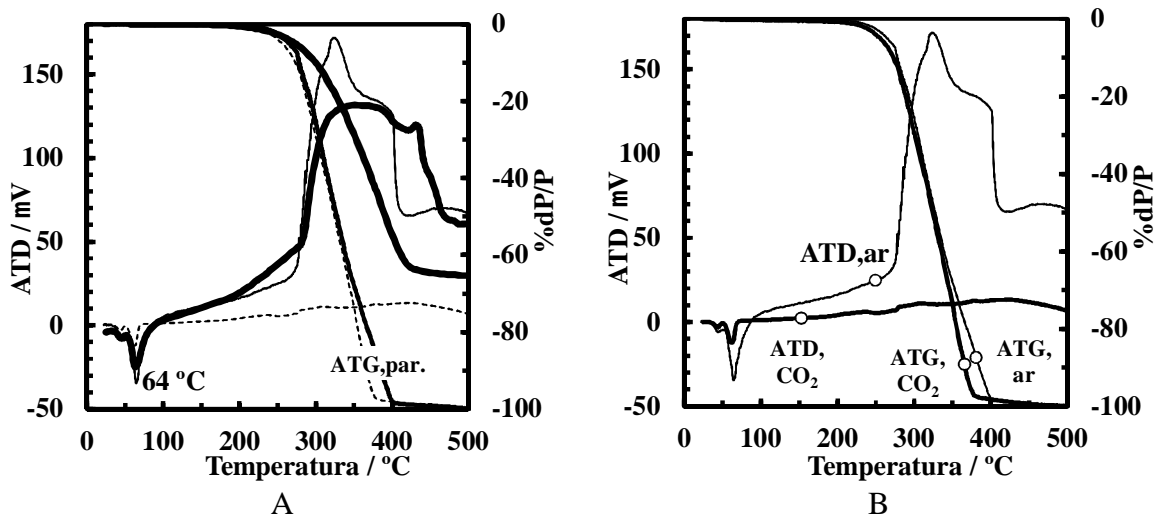


Fig. 6.4 – ATD e ATG da parafina pura (linha fina) e de uma emulsão cerâmica (linha espessa) a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar (A) e correspondente ATD/ATG em atmosfera de CO_2 a $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (B).

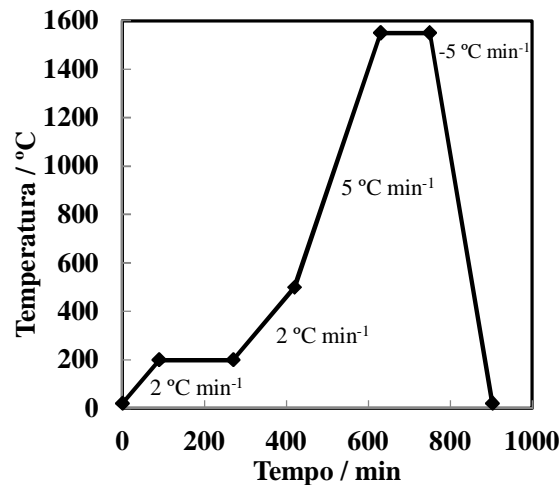


Fig. 6.5 – Ciclo térmico utilizado na consolidação das matrizes celulares cerâmicas de Al_2O_3 .

6.2. Design microestrutural de cerâmicos celulares

A Fig. 6.6 mostra a boa distribuição das gotas de parafina dispersas no esqueleto cerâmico antes da sua sinterização. A solidificação da parafina é um fator fundamental

para manter a estabilidade do corpo durante a secagem/consolidação do esqueleto sem riscos de colapso, permitindo manter a qualidade da distribuição celular não só durante a remoção da parafina mas também na etapa de sinterização a alta temperatura, Fig. 6.7.

Do ponto de vista microestrutural, os grãos de alumina dos corpos sinterizados têm cerca de 1 μm e as paredes das células convergem para espessuras da mesma ordem de grandeza, Fig. 6.7-D. A obtenção das matrizes porosas não é possível quando a fase cerâmica é seca sem a solidificação prévia da parafina. Se esta etapa for desprezada a matriz resultante é composta por aglomerados relativamente densos de fase cerâmica tal como se pode verificar na Fig. 6.7-E e na Fig. 6.7-F. Assim, a solidificação prévia da parafina é fundamental não só para a preparação de um esqueleto cerâmico estável, mas também para a obtenção de boas réplicas do sistema emulsificado para as etapas subsequentes de eliminação térmica da parafina e sinterização da matriz cerâmica a alta temperatura.

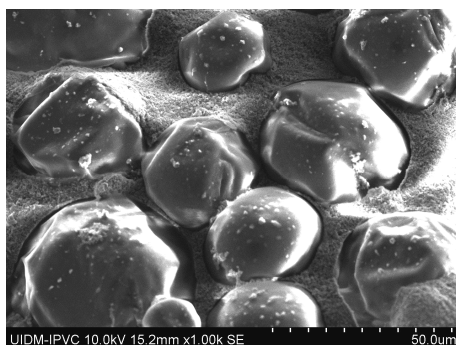


Fig. 6.6 – Microestrutura de um cerâmico celular em verde, após a solidificação das gotas de parafina e secagem da matriz de Al_2O_3 .

Na Tabela 6.2 encontram-se resumidos os efeitos dos parâmetros estudados no tamanho médio de cavidades, na porosidade, no fator de constrição e na resistência mecânica à compressão. Note-se que a adição de colagénio permite a diminuição do tamanho médio das cavidades celulares, atingido durante a emulsificação. O efeito da adição de colagénio está relacionado com o aumento da viscosidade, η , da suspensão cerâmica (Tabela 6.2), combinada com o aumento da energia interfacial, γ , tal com o é relatado por Olijve [126] em trabalhos recentes sobre a estabilização de emulsões água-óleo. Barg e seus co-autores, [102], mencionam que a rutura da fase descontínua deve ocorrer quando a tensão de corte, ηv , excede a tensão interfacial, γ / D , sendo [102, 127]:

$$D \propto \left(\frac{\gamma}{\eta v} \right) \quad (6.1)$$

A julgar pelos resultados apresentados na Tabela 6.2, a diminuição da energia interfacial é o fator predominante na manipulação do tamanho médio das cavidades celulares, uma vez que os efeitos da alteração da viscosidade por adição de *Dolapix PC-67* são desprezáveis.

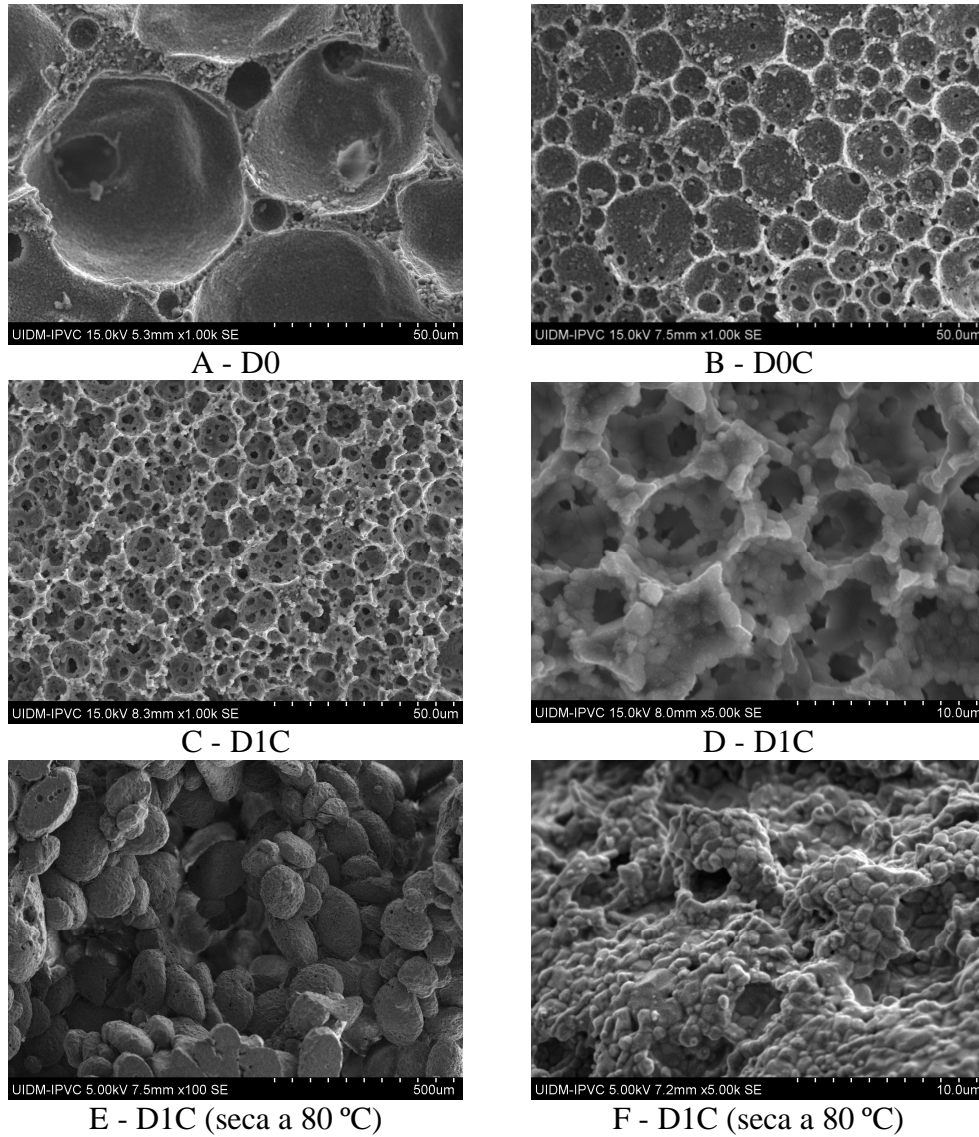


Fig. 6.7 – A-D: Microestruturas de MEV de cerâmicos celulares de Al_2O_3 obtidos nas condições de preparação apresentadas. E e F mostram o efeito da secagem acima da temperatura de fusão da parafina na microestrutura das amostras obtidas.

Tabela 6.2 – Características das amostras em termos de diâmetro médio de cavidades celulares (D), porosidade aberta x_o , porosidade total x_t , fator de constricção f_c e resistência mecânica à compressão σ_c .

Amostra	Resultados				
	$D / \mu\text{m}$	x_o	x_t	f_c	σ_c / MPa
D0	57,3	0,67	0,68	0,112	38,7
D0C	16,5	0,66	0,67	0,023	23,0
D1C	17,4	0,69	0,71	0,085	21,8
D2C	17,9	0,71	0,73	0,094	19,4
D3C	19,3	0,73	0,73	0,251	14,5

A interconetividade entre cavidades adjacentes pode ser verificada nas microestruturas da Fig. 6.7, principalmente nas de maior ampliação, Fig. 6.7-D. Contudo as microestruturas apresentadas são insuficientes para uma avaliação tridimensional da interconetividade das células e dos seus efeitos na percolação. Por este motivo, a interconetividade foi avaliada por medida do comportamento elétrico das amostras após impregnação prévia com uma solução de colagénio, de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 4. Esta medida permite avaliar o contributo dos parâmetros de processamento no nível de percolação entre poros. Os resultados apresentados na Tabela 6.2 mostram que a percolação tende a aumentar com o aumento do tamanho das cavidades. Todavia a adição de colagénio combinada com as adições de desfloculante à emulsão contribuem para melhorar a percolação entre poros com pequenas alterações no tamanho médio das cavidades e na porosidade. Ainda assim, apesar do aumento de conexões entre as cavidades, a resistência mecânica à compressão manteve-se numa gama aceitável para este tipo de materiais, 10-40 MPa, quando comparados com resultados apresentados por exemplo por Sepulveda [124] ou Nor [128], com gamas de resistência mecânica à compressão respetivamente de 2-26 MPa e 2-16 MPa.

6.3. Conclusões

Foi desenvolvido um método inovador de preparação de cerâmicos porosos. O método de preparação de cerâmicos porosos por emulsificação de parafina líquida em suspensões cerâmicas. A versatilidade do método centra-se na emulsificação acima da temperatura de fusão da parafina e secagem abaixo do ponto de fusão, após a solidificação da parafina, para evitar a coalescência das gotas. A utilização de colagénio é igualmente importante na medida em que permite a consolidação do esqueleto

cerâmico antes da sinterização, e tem um contributo relevante para a redução da dimensão das cavidades celulares devido ao aumento da viscosidade da fase continua combinado com uma diminuição da energia interfacial. O ajuste da viscosidade após a emulsificação tem um efeito significativo sobre percolação entre as células, com um impacto insignificante na dimensão das células e porosidade das matrizes. Os materiais resultantes têm resistência mecânica à compressão entre 10 e 40 MPa, que diminui com o aumento da percolação entre as células devido às descontinuidades criadas na microestrutura da matriz.

7. Compósitos para acumulação de frio

Nos últimos anos, para além dos sistemas de acumulação de calor, também a acumulação de frio tem tido um interesse crescente [89, 129], principalmente devido à baixa eficiência dos seus sistemas de produção, tornando mais atrativa a utilização de tarifas multi-horárias.

Na literatura podem ser encontrados inúmeros trabalhos sobre sistemas/materiais para acumulação de frio e estratégias para melhorar o seu desempenho [28, 130-132]. Os sistemas de armazenamento de frio baseados na transformação água/gelo destacam-se dos restantes, pelo baixo custo da água, adequada temperatura de fusão (0 °C) e elevada densidade energética ($\approx 330 \text{ MJ m}^{-3}$). Contudo, à semelhança da maioria dos PCM existem limitações de potência de descarga, impostas pela baixa condutividade térmica da água no estado líquido ($\approx 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [1].

No sentido de superar estas limitações foram adotadas três estratégias e desenvolvidas duas delas:

i) dispersão mecânica de partículas de grafite numa solução aquosa de colagénio, garantindo a condução térmica e a estabilização da fase condutora;

ii) impregnação de uma matriz celular de grafite com uma solução de colagénio. A vantagem relativamente à abordagem anterior é a organização preferencial das partículas de grafite, favorecendo a condução térmica;

iii) impregnação de uma matriz celular de Al_2O_3 com uma solução de colagénio. Esta estratégia, apesar de testada não foi desenvolvida uma vez que os compósitos fraturaram quando submetidos a ciclos de fusão/solidificação, devido à expansão volumétrica sofrida pela solução de colagénio combinada com a rigidez da matriz de Al_2O_3 . Contudo, como sugestão para trabalhos futuros, propõem-se a avaliação do potencial da utilização de cerâmicos celulares impregnados com PCM com menor coeficiente de expansão na mudança de fase, ou até com PCM com diminuição de volume aquando da transição líquido-sólido, como é o caso na maioria dos PCM orgânicos.

7.1. Compósitos de grafite em solução de colagénio

A baixa compatibilidade da grafite em meio aquoso é muitas vezes contornada pela utilização de surfatantes que compatibilizam a grafite com o meio aquoso [129]. Contudo,

verificou-se que a adição de colagénio garante compatibilização da grafite com meio aquoso, prevenindo a sedimentação das partículas de grafite no meio aquoso gelificado e retendo a forma do compósito após ciclos de fusão/solidificação.

7.1.1 Preparação

Os compósitos água – gelo/ grafite foram preparados por dispersão da grafite numa solução aquosa de colagénio (*Oxoid LP0008*), 5 % (m/m) relativamente à água. Para tal foi utilizado um agitador *IKA T – 25 Ultraturax*, à velocidade de 20000 rpm durante 15 minutos. De seguida a suspensão foi colocada (sob agitação lenta para promover a saída de ar introduzido durante a agitação) num banho de gelo para promover a gelatinização da solução de colagénio, originando assim uma “gelatina de grafite”.

Na sequência daquilo que o já foi discutido no capítulo 3, as propriedades de transporte dos compósitos dependem não só da fração de fase condutora, mas também da sua distribuição na matriz. Para avaliar a homogeneidade dos compósitos produzidos, algumas amostras foram fraturadas em condições criogénicas, para medição da densidade de cada fragmento (5-10 fragmentos por amostra). De acordo com os resultados experimentais obtidos, Fig.7.1, as diferenças de densidade entre os diferentes fragmentos (barras de erro) estão dentro do erro experimental aceitável, e com base na lei das misturas, a densidade das amostras preparadas é bastante próxima da densidade teórica, provando a boa qualidade da dispersão das partículas de grafite obtidas através do método utilizado.

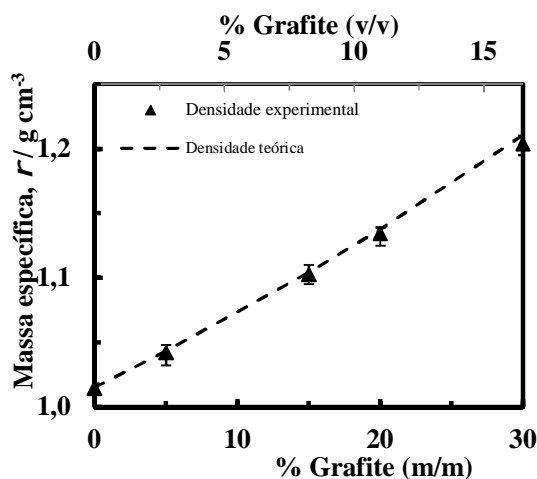


Fig.7.1 – Densidade das amostras em função do conteúdo de grafite. As barras de erro mostram as diferenças entre os resultados obtidos com diferentes fragmentos.

A Fig.7.2 mostra microestruturas de compósitos com conteúdos de grafite com 5 e 30 % (m/m), com observação microestrutural após secagem da fase aquosa. As microestruturas obtidas mostram que a utilização de colagénio consolida a microestrutura da grafite após a secagem, e permitem confirmar a distribuição aleatória das partículas de grafite na matriz do compósito. Há que realçar, que não é possível distinguir de forma clara as partículas de grafite do colagénio, uma vez que as microestruturas apresentadas resultam de compósitos com contrações volumétricas de 96 % e 81 % respetivamente 5 e 30 % (m/m) de grafite. Na tentativa de avaliar a microestrutura original dos compósitos foi testada uma metodologia de secagem por “freeze drying”, usando um liofilizador *Christ Alpha 1-2 LD plus* durante 24 h a 5 Pa (0,05 mBar) e -50 °C, mas após a secagem as amostras colapsaram, impossibilitando uma caracterização microestrutural mais próxima da original.

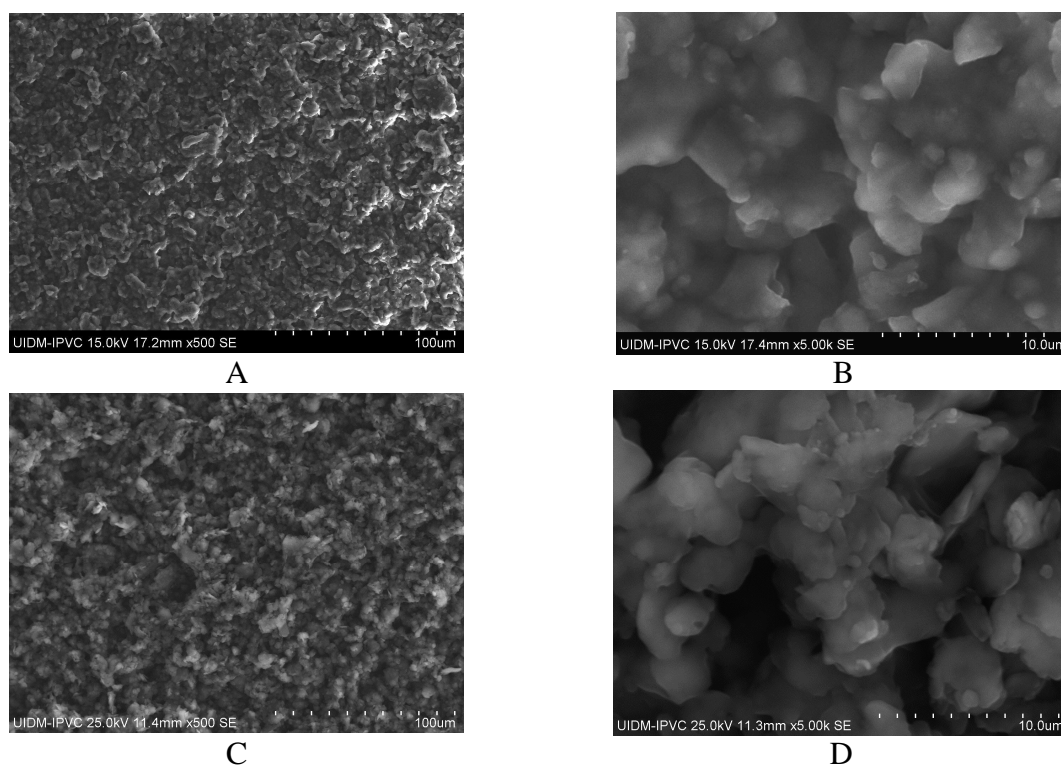


Fig.7.2 – Microestruturas de MEV, de compósitos água-gelo/grafite com conteúdos de grafite de 5 % G (m/m) (A e B) e com 30 % G (m/m) (C e D).

7.1.2 Caracterização estrutural e microestrutural

Os resultados de FTIR apresentados na Fig.7.3, contribuem para a compreensão da estabilização das partículas de grafite na matriz aquosa gelificada. O espectro obtido para a grafite mostra as bandas típicas a $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, associadas a óxido de grafite [133, 134],

uma banda de absorção $\approx 3430\text{ cm}^{-1}$, relacionada com grupos hidroxilo da grafite oxidada [134], bandas de grupos C-O aos $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$ e vestígios de ligações O-H devido à presença da banda a $\approx 1390\text{ cm}^{-1}$, relacionada com moléculas de água absorvidas na superfície das partículas [134].

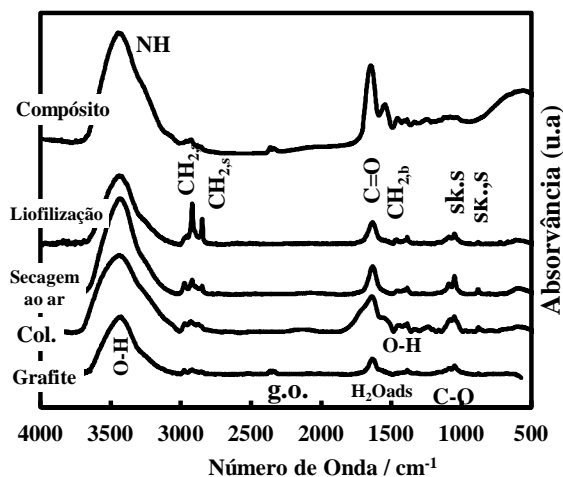


Fig.7.3 – Espectro de FTIR de grafite, colagénio, composto água-gelo com 15 % G (m/m) seco ao ar e seco por liofilização.

As bandas associadas ao colagénio localizam-se por volta dos 880 , 1049 e 1082 cm^{-1} e são associadas às vibrações das fibras de colagénio [135]. A intensidade destas bandas é muito menor na amostra gelificada e após secagem por liofilização. Contudo, estes picos tornam-se mais nítidos na amostra seca ao ar, realçando a compatibilidade entre as partículas de grafite e o colagénio. As bandas das fibras de colagénio, localizadas aos 1049 e aos 1082 cm^{-1} estão sobrepostas pelas bandas C-O e C-O-C da grafite oxidada [134]. Outras bandas de absorção do colagénio devem-se à presença de grupos CH_2 ($\approx 1450\text{ cm}^{-1}$), NH grupos NH combinados com CN ($\approx 1540\text{ cm}^{-1}$), e ainda vibrações C=O ($\approx 1640\text{ cm}^{-1}$) [136]. Estas bandas são claramente detetadas nas amostras gelificadas, contudo a sua presença é menos intensa nas amostras secas. As bandas CH_2 aos $\approx 2850\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 2820\text{ cm}^{-1}$ [135] são mais intensas nas amostras liofilizadas. A banda localizada aos $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ é associada às vibrações dos grupos NH [137] que está sobreposto ao pico associado aos grupos hidroxilo da grafite. Os grupos funcionais identificados possuem um contributo positivo na compatibilização entre os meios.

7.1.3 Desempenho térmico e estabilidade a ciclos

A condutividade térmica dos PCM compósitos desenvolvidos é um parâmetro de grande importância para aplicações de armazenamento de frio. Os resultados apresentados na Fig.7.4 mostram que a adição de grafite melhora a condutividade térmica quando comparada com a água pura ($0,61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1]). Note-se ainda que a condutividade térmica da amostra sem grafite é de $0,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, muito provavelmente devido à significativa contribuição do colagénio. Contudo, a maior contribuição para o aumento da condutividade deve-se à presença de grafite, devido à sua elevada condutividade térmica, especialmente quando as partículas apresentam orientação preferencial [138]. A condutividade térmica dos compósitos aumenta de forma praticamente linear com o aumento do conteúdo de grafite, acima e abaixo do ponto de fusão, verificando-se que a adição de uma fração volúmica de 16,5 % de grafite promoveu um aumento de 100 % e de 40 % respetivamente acima e abaixo da temperatura de fusão da matriz. As diferenças de condutividade térmica dos compósitos nos diferentes estados físicos devem-se às diferentes condutividades da matriz aquosa de colagénio, $0,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $2,04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respetivamente no estado líquido e sólido.

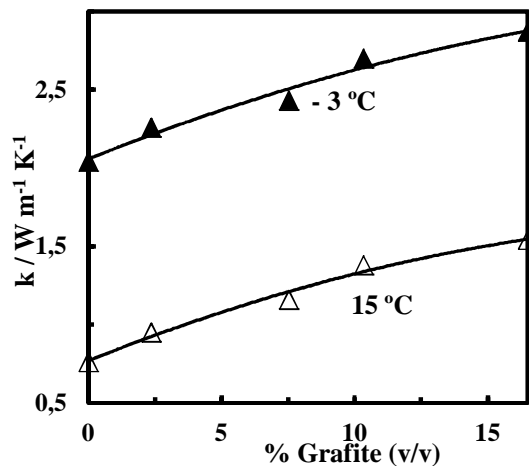


Fig.7.4 – Condutividade térmica dos compósitos em função do conteúdo de grafite.

As análises de calorimetria (DSC) apresentadas na Fig.7.5 sugerem um ligeiro aumento na temperatura da transição de fase sólido-líquido, principalmente devido ao efeito da velocidade de aquecimento, tal como indicam as diferenças entre os resultados obtidos a 5 e 10 °C min^{-1} .

Como primeira aproximação pode-se estimar os valores típicos de calor latente de compósito por subtração da fração mássica de grafite e colagénio, e considerando apenas a fração de água. Esta consideração é razoável para a fração de grafite (com pouca interação com a água), e provavelmente para a adição de colagénio, à semelhança do que foi demonstrado na literatura, mesmo para frações de água inferiores a 50% [139]. Para uma análise mais correta do impacto da presença do colagénio e da grafite, mediu-se o calor latente da transição sólido-líquido de uma amostra sem grafite e de amostras com 5 e 15 % (m/m) de grafite, obtendo-se respetivamente 293, 277 e 246 J g⁻¹. Note-se que se subtrair a fração em peso de colagénio e de grafite pode-se estimar que os materiais desenvolvidos com 0, 5 e 15 % (m/m) de grafite teriam calores latentes de 308, 305 e 302 J g⁻¹, por comparação com o calor latente da água (334 J g⁻¹ [1]), o que corresponde a uma diminuição do calor latente de cerca de 8 %. Este efeito pode associar-se à existência de uma fração de moléculas de água que interagem com o colagénio, tal como acontece nos biomateriais à base de colagénio [140]. Independentemente das interações entre as fases constituintes do compósito, os resultados de DSC apresentados confirmam que a diminuição do calor latente dos compósitos é praticamente desprezável.

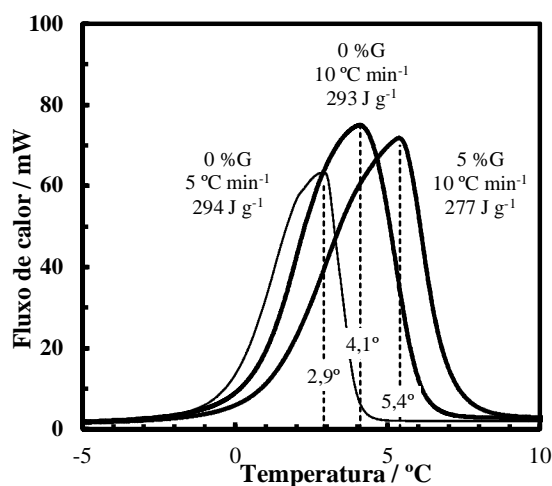


Fig.7.5 – Resultados de DSC obtidos para a solução de colagénio sem grafite com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ (linha fina) e 10 °C min⁻¹ (linha espessa), e para compósito com 5 % grafite (m/m).

Os compósitos foram submetidos a medidas de resistência elétrica obtidas a 100 kHz (por ser uma frequência em que a componente imaginária da impedância é mínima) para monitorizar a reversibilidade das mudanças de fase durante os ciclos de fusão/solidificação, utilizando a metodologia apresentada no capítulo 4. A Fig.7.6 mostra a

evolução da condutância de amostras sem grafite e com 15 % (m/m) durante vários ciclos de fusão. Os resultados mostram que os compósitos possuem uma boa reversibilidade após 20 ciclos de fusão/solidificação. Contudo, do ponto de vista da aplicação, deve-se evitar a desidratação dos compósitos para evitar que ocorram variações dimensionais e alteração da fração de cada um dos componentes do compósito, garantindo a estabilidade das suas propriedades ao longo dos ciclos de fusão/solidificação.

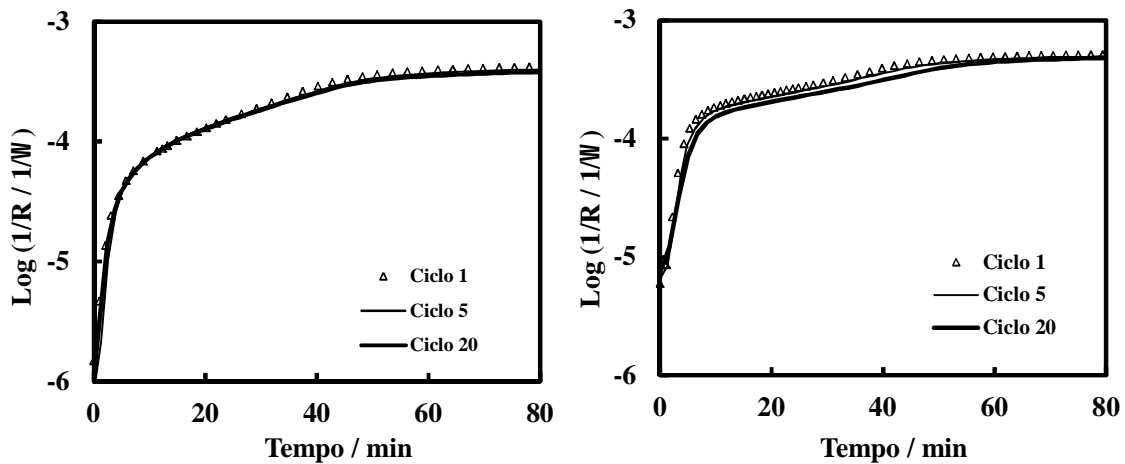


Fig.7.6 – Evolução da condutância da amostra durante 1, 5, e 20 ciclos de fusão. Composição sem grafite (esquerda) e com 15 % G (m/m) (direita).

7.1.4 Avaliação da resposta transiente

A resposta transiente dos compósitos foi avaliada utilizando a montagem experimental apresentada no capítulo 4 (Fig.4.9). A Fig.7.7 mostra a resposta transiente de um compósito com 30 % (m/m) de grafite. No estágio inicial a temperatura no centro do cilindro aumenta gradualmente acompanhada por uma diminuição da resistência elétrica. No segundo estágio a temperatura no centro da célula é praticamente constante, $\approx 0^\circ\text{C}$, devido à mudança de fase do material e a alteração da resistência elétrica é pequena. Este estágio termina quando a temperatura no centro da célula começa a subir indicando o fim da mudança de fase, sendo o tempo do segundo estágio associado à fusão endotérmica do material, usualmente denominado por tempo de descarga.

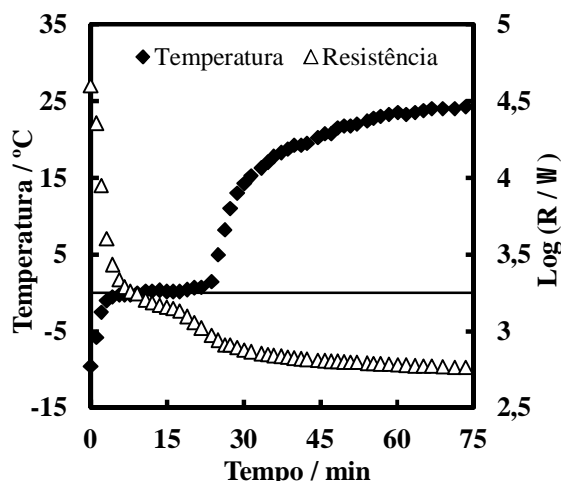


Fig.7.7 – Evolução da temperatura e da resistência elétrica durante a fusão de um compósito com 30 % (m/m) de grafite, no intervalo de temperatura de -10 a 25 °C.

A Fig.7.8 compara os tempos experimentais e as estimativas para o tempo de descarga do calor latente acumulado no material em função do teor de grafite. A diminuição do tempo de descarga deve-se ao aumento da condutividade de ambas as fases do material (sólida e líquida). Contudo, os tempos de descarga experimentais são significativamente mais elevados que os previstos com base nas soluções estacionárias para a resolução de problemas com fronteiras móveis, problemas de Stefan [63, 141], em geometria cilíndrica, onde o tempo de descarga controlado pela condução no PCM é dado por:

$$t_{tc} = \frac{d^2}{\alpha} \left(0,0380 - 0,00605\phi + \frac{0,0625}{\phi} \right) \quad (7.1)$$

sendo α a difusividade térmica do material, ϕ o número de Stefan, $\phi = c_p \Delta T / \lambda$, com ΔT a diferença entre a temperatura do fluido exterior e do PCM, λ o calor latente e d o diâmetro da célula de medida.

A julgar pelas condutividade térmica do tubo exterior de alumina ($\approx 27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) da célula de medida e da sua espessura (3 mm), os desvios verificados entre os tempos de descarga experimentais e os teóricos não podem ser associados à resistência térmica da parede exterior da célula. Assim, devem ser tidas em consideração a existência de outras limitações como a transferência de calor do fluido externo para a parede da célula ou da parede para o compósito. Para além disso, a contração significativa durante a fusão do compósito pode afetar negativamente os contatos entre o compósito e a parede e consequentemente o coeficiente de transferência de calor nesta interface, aumentando os

tempo de descarga. As soluções obtidas em condições de controlo misto, Fig.7.8, permitem avaliar o contributo relativo das limitações interfaciais na transferência de calor. Para tal, note-se que o processo de transferência de calor é controlado por condução quando a relação k/hd é baixa, o que significa que caso as diferenças entre os resultados teóricos e os experimentais se devessem apenas às limitações de descarga impostas pelo PCM, as diferenças relativas entre os tempos experimentais e teóricos deveriam diminuir com o aumento do conteúdo de grafite. Esta diminuição não se verifica experimentalmente, suportando a ideia de que as diferenças podem estar associada com a perda de contato do PCM com a parede do reservatório provocada pela contração do material durante a fusão.

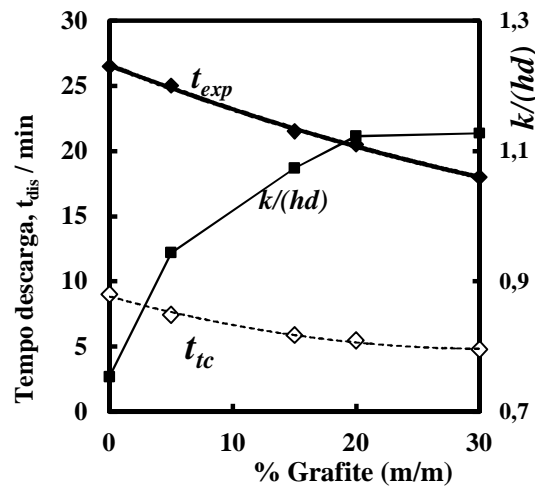


Fig.7.8 – Dependência do tempo de fusão com o conteúdo de grafite. ♦ resultados experimentais, t_{exp} , e ◇ previsões do tempo de fusão considerando controlo térmico por condução no PCM, t_{tc} . ■ valores de $k/(hd)$ estimados em condições de controlo misto.

As medidas elétricas apresentadas na Fig.7.7 foram obtidas a frequência constante (100 kHz) o que é insuficiente para de-convulsionar os contributos da matriz de gelatina (solução de colagénio) e das partículas de grafite. A impedância complexa global resulta da combinação de diferentes contribuições como as partículas de grafite (principalmente para as frações mais elevadas) e a contribuição da matriz. Note-se que de acordo com os resultados obtidos (durante a mudança de fase) a ordem de grandeza do intervalo de impedâncias é o mesmo nos compósitos com e sem grafite, Fig.7.9, o que exclui a possibilidade de prevalecer a percolação eletrónica através das partículas de grafite. Os espectros de impedâncias registados durante a mudança de fase também mostram diferentes características com e sem a adição de grafite. No caso da inexistência de grafite, o espectro pode ser ajustado utilizando o circuito equivalente da Fig.7.10A, sendo este

composto por uma resistência e um condensador em paralelo (RC), em série com um processo de eletrodo com ângulo de fase constante, aproximando-se da impedância de Warburg, $Z = K(i\omega)^{-1/2}$, proposta para descrever processos de eletrodo [142].

Com a adição de grafite verifica-se o aparecimento de um arco bastante abatido, Fig.7.9, que pode também ser descrito por uma impedância com ângulo de fase constante e uma contribuição de eletrodo. Para além disso, os resultados sugerem a existência de um contributo nas altas frequências que não pode ser resolvido devido às limitações experimentais impostas pela gama de frequências da ponte de impedâncias ($20\text{-}10^6$ Hz). Ainda assim, os espectros obtidos para os compósitos com diferentes teores de grafite são bem ajustados pelo circuito equivalente apresentado na Fig.7.10B. A contribuição das frequências intermédias, Fig.7.9, é a mais afetada e é associada à matriz. Note-se ainda que o contributo das altas frequências diminui com o aumento do conteúdo de grafite. Ainda assim, de acordo com os resultados obtidos, o teor de grafite mais elevado (30 % (m/m)) está longe de garantir a percolação. As variações de volume sofridas pelo material afetam a percolação entre as partículas de grafite, fazendo com que a resistência elétrica global seja mais dependente da condutividade da matriz.

O aumento da rigidez do compósito com a adição de grafite pode também afetar os contactos na interface entre o compósito e o eletrodo durante os ciclos de mudança de fase, explicando assim as diferenças entre os resultados obtidos com e sem a adição de grafite no início da mudança de fase dos compósitos (5 min). De igual modo, a contração sofrida durante a fusão pode afetar negativamente a interface entre o compósito e a parede de alumina da célula, criando resistência ao processo de transferência de calor, justificando assim as diferenças verificadas entre os resultados experimentais obtidos para o tempo de descarga dos compósitos e as previsões teóricas.

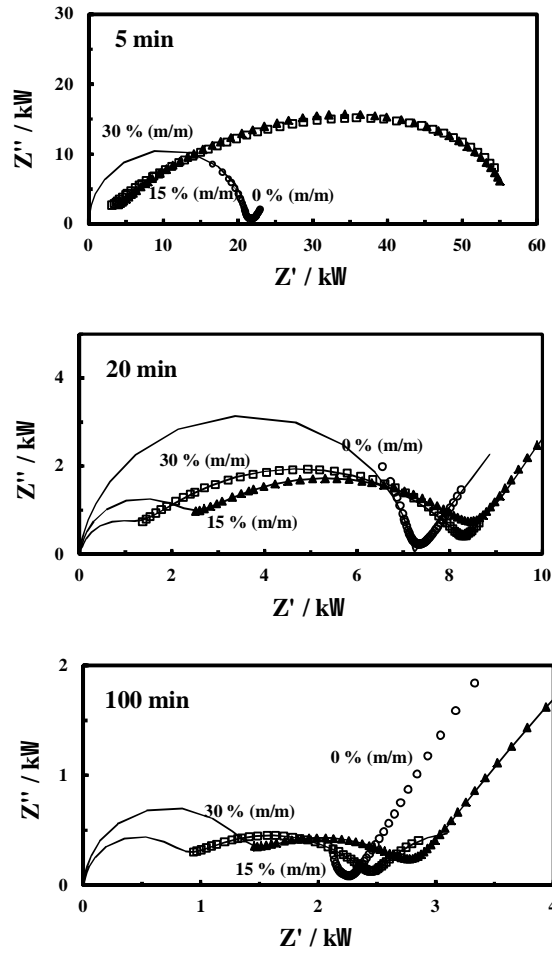


Fig.7.9 - Espectro de impedância obtido durante a mudança de fase de compósitos com diferentes teores de grafite, 0, 15 e 30 % (m/m). \circ 0% (m/m); \blacktriangle 15 % (m/m) e \square 30 % (m/m).

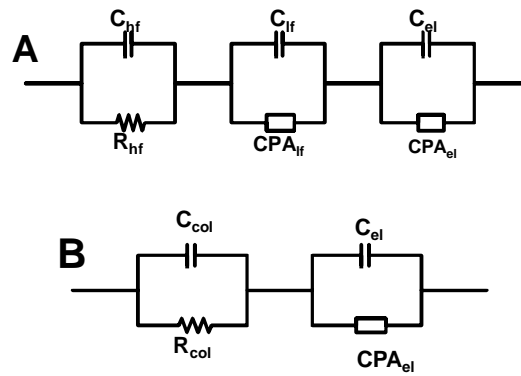


Fig.7.10 - Circuitos equivalentes assumidos na análise dos espectros de impedância obtidos durante a mudança de fase de compósitos com (A) e sem grafite (B). Os subscritos col, el, hf e lf significam respectivamente colagénio, elétrico, alta frequência e baixa frequência.

7.1.5 Reanálise segundo o modelo aleatório

No capítulo 3 foram apresentados vários modelos físicos que descrevem a condução térmica em compósitos com diferentes níveis de organização microestrutural, onde se verificou que os ganhos ao nível do desempenho térmico são fortemente dependentes não só da fração de fase condutora mas principalmente do tipo de organização microestrutural das partículas condutoras. Contudo, a abordagem mais simples consiste na dispersão aleatória da fase condutora, neste sentido, e no seguimento das melhorias ao nível do desempenho térmico dos compósitos que acabam de ser apresentados, a Fig.7.11 mostra o ajuste dos resultados de condutividade térmica obtidos acima e abaixo da temperatura de fusão do PCM, $\approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, com as previsões do modelo de condução em compósitos com distribuição aleatória das partículas condutoras. Note-se que a relação entre a condutividade térmica da grafite e da matriz que melhor se ajusta aos resultados experimentais é $k_g/k_m = 400$ e $k_g/k_m = 100$ respetivamente acima e abaixo da temperatura de fusão. Apesar da dependência da condutividade térmica da grafite com a temperatura, as diferenças na gama de temperatura estudada não são suficientemente elevadas para justificar as diferenças verificadas nos ajustes efetuados aos resultados experimentais, uma vez que estas se devem ao aumento de volume ($\approx 8\%$) sofrido pela matriz (solução aquosa de colagénio) durante a solidificação, afetando os contatos entre as partículas condutoras.

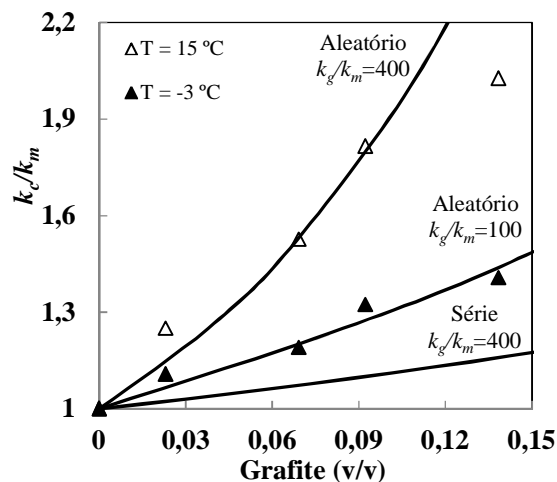


Fig.7.11 – Condutividade térmica dos compósitos grafite-solução de colagénio em função do teor de grafite. As linhas a sólido mostram a condutividade térmica prevista pelos modelos de distribuição aleatória e em série com $k_g:k_m=100$ e 400 quando $k_m=0,71\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

7.2. Réplica Inversa

Apesar das melhoras ao nível da condutividade térmica dos compósitos apresentados na secção anterior, os ganhos são insuficientes para superar os requisitos impostos por aplicações com elevada potência de descarga. Neste sentido, tendo como base as previsões dos modelos físicos de condução em compósitos apresentados no capítulo 3, os compósitos parafina-grafite apresentados no capítulo 5 foram impregnados com uma solução aquosa de colagénio, após a vaporização prévia da parafina. Esta abordagem tira proveito da organização microestrutural das partículas de grafite com a gelificação da solução de colagénio, para produzir compósitos com condutividade térmica melhorada e com estabilização de forma.

7.2.1 Preparação

O conceito de réplica inversa consiste na preparação de compósitos água-gelo/grafite a partir da impregnação de uma espuma de grafite preparada por vaporização da parafina dos compósitos apresentados no capítulo 5, com uma solução aquosa de colagénio 5 % (m/m) (gelatina). Os compósitos parafina-grafite foram colocados a 180 °C durante 12 h (até estabilização do peso da matriz) para formar uma espuma de grafite. Na Fig.7.12 estão representadas duas análises térmicas diferenciais, antes e após a remoção da parafina dos compósitos, de onde se destaca o sucesso da etapa de remoção da parafina, já que na espuma de grafite não se deteta o pico endotérmico da fusão da parafina.

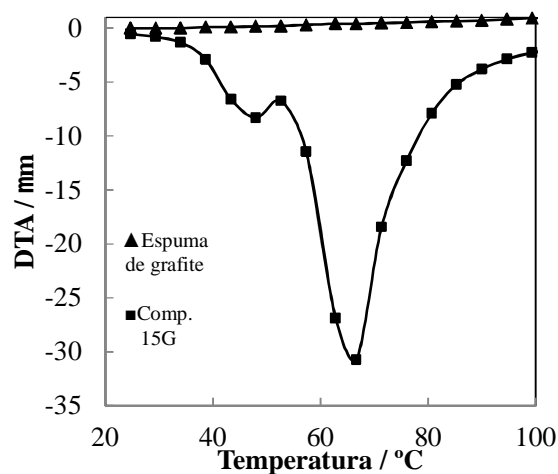


Fig.7.12 – Análise térmica diferencial de uma amostra de espuma de parafina e de um compósito de grafite celular.

As matrizes resultantes foram colocadas durante 1 h em contacto com uma solução aquosa com 5 % (m/m) de colagénio em ebulição para impregnar os poros da matriz. Para além do tempo como critério de paragem do processo de impregnação, as amostras foram pesadas e submetidas a nova impregnação durante 5 min até estabilização da massa. Após a impregnação, as amostras foram colocadas a 5 °C para gelificar a solução de colagénio e evitar o escoamento da solução do interior dos poros. De seguida foi avaliado o nível de impregnação das amostras utilizando o método de Arquimedes, tendo-se verificado níveis de impregnação entre 80 e 95 %. Apesar de tudo, o nível de impregnação não é ideal, uma vez que se verificou o escoamento de parte da solução de colagénio antes a gelatinização da solução de colagénio.

Os compósitos resultantes apresentam elevado desempenho não só do ponto de vista das propriedades térmicas ($> 3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) como em termos de estabilidade a ciclos, uma vez que a utilização do colagénio permite a estabilização da solução no interior da matriz e a salvaguarda da microestrutura celular após a impregnação, tal como se pode verificar na Fig.7.13.

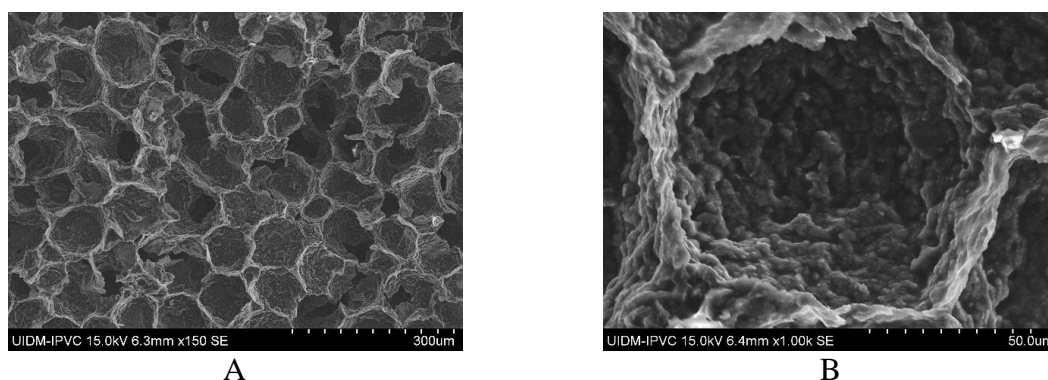


Fig.7.13 – Microestruturas de compósitos água – gelo/grafite preparados por impregnação com solução aquosa de colagénio da matriz celular de grafite preparada de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 5.

7.2.2 Desempenho térmico e estabilidade a ciclos

Como já foi anteriormente lembrado, no capítulo 3 foram apresentados e discutidos vários modelos físicos que descrevem a evolução da condutividade térmica de compósitos em função da fração volúmica da fase condutora. A julgar pelas microestruturas apresentadas na Fig.7.13, o modelo físico que melhor se ajusta é o modelo tridimensional de placas (P3D), que prevê a dependência da condutividade térmica do compósito em função da fração volúmica da fase condutora, que de acordo com a Fig.7.14

depende da relação entre a espessura e o diâmetro das cavidades. Esta figura mostra que o desempenho térmico dos compósitos é dependente das suas características microestruturais, pois assumindo constante a espessura das cavidades (como sugerem as microestruturas da Fig.7.13), a condutividade térmica dos compósitos diminui com o aumento do tamanho das cavidades, em concordância com os resultados experimentais da Fig.7.15 que mostra a diminuição da condutividade térmica dos compósitos com o aumento do diâmetro médio das cavidades acima e abaixo da temperatura de fusão.

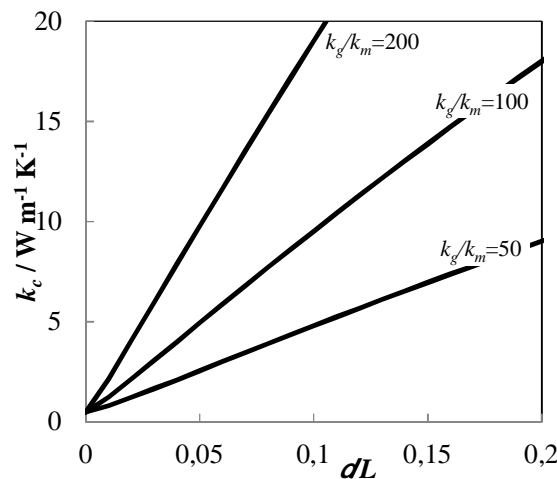


Fig.7.14 – Previsões da condutividade térmica segundo o modelo P3D em função da relação entre a espessura e a dimensão das cavidades, para diferentes razões entre a condutividade da grafite e da matriz.

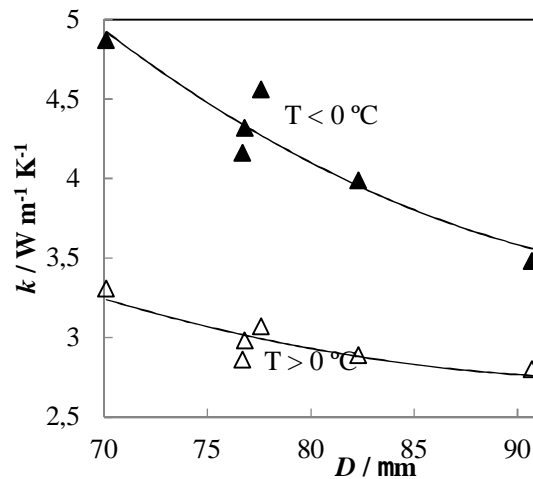


Fig.7.15 – Relação entre a condutividade térmica dos compósitos com o tamanho médio das cavidades.

Em paralelo com os requisitos de condutividade térmica, existem também requisitos de densidade energética ao qual está inerente o calor latente dos compósitos. Na Fig.7.16 é possível verificar a relação entre a quantidade de solução de colagénio

impregnada, com o calor latente dos compósitos, onde se constata o aumento do calor latente com o aumento da quantidade de solução impregnada. Contudo, os resultados experimentais obtidos estão afastados das previsões teóricas (5-20 %) devido ao nível de impregnação das amostras (80-95 %).

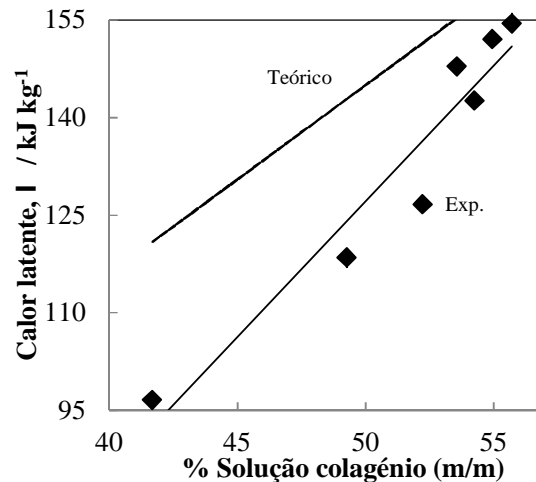


Fig.7.16 – Relação entre a quantidade de solução colagénio dos compósitos com o seu calor latente, determinado por DSC.

Outro requisito não dos PCM em particular, mas de todos os materiais no geral é a sua estabilidade/durabilidade. Neste sentido os compósitos foram submetidos a 75 ciclos de fusão/solidificação durante os quais foram caracterizados ao nível da condutividade térmica, tendo-se verificado boa estabilidade relativamente a esta propriedade física, Fig.7.17, acima e abaixo da temperatura de fusão. Para além disso, no final dos 75 ciclos os compósitos foram caracterizados do ponto de vista microestrutural, verificando-se que mesmo após os 75 ciclos de fusão/solidificação a que os compósitos foram submetidos, as cavidades celulares mantêm-se, assim como a sua dimensão média, Fig.7.18. Apesar da estabilidade das cavidades, verifica-se alguma perda de esfericidade das mesmas devido à re-hidratação do amido utilizado na formação do esqueleto celular de grafite, provocando alguma deformação microestrutural que, a julgar pelos resultados apresentados na Fig.7.17 não compromete o desempenho térmico dos compósitos.

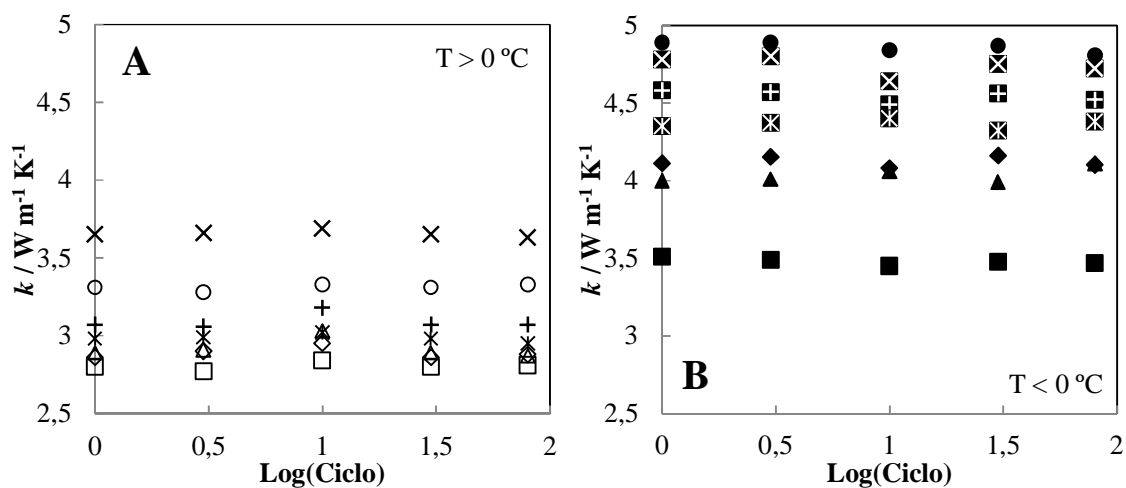


Fig.7.17 – Condutividade térmica de diferentes compósitos ao longo dos 75 ciclos térmicos. A- Acima de temperatura de fusão; B – Abaixo da temperatura de fusão.

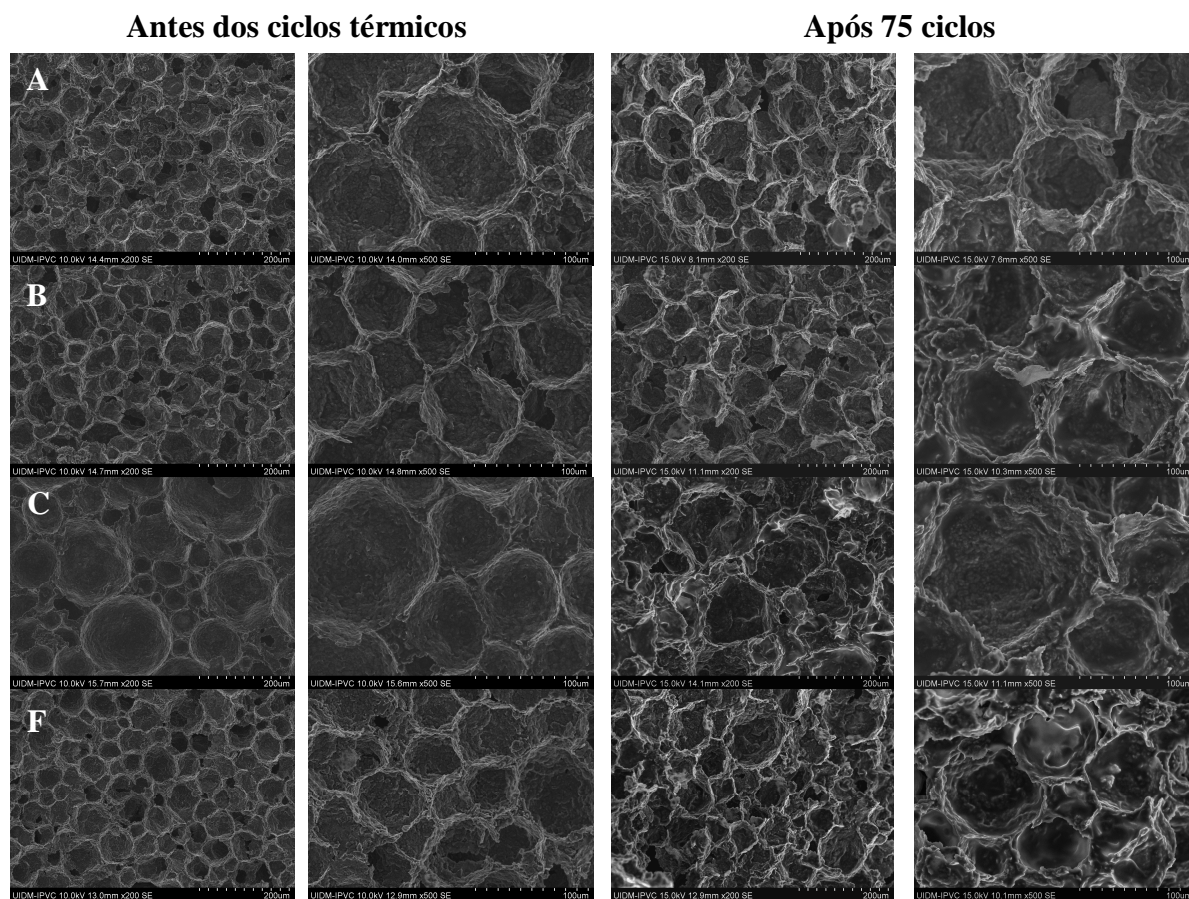


Fig.7.18 – Microestruturas antes e após 75 ciclos térmicos dos compósitos celulares de grafite impregnados com solução aquosa de colagénio.

7.2.3 Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas

Na sequência dos modelos físicos de condução em compósitos apresentados no capítulo 3, os resultados experimentais de condutividade térmica dos compósitos de grafite celular impregnados com uma solução aquosa de colagénio foram confrontados com as previsões do modelo aleatório e tridimensional de placas (P3D) para diferentes razões entre a condutividade térmica da grafite e da matriz, Fig. 7.19. Ao contrário dos compósitos com dispersão aleatória das partículas de grafite onde foram avaliadas as melhorias do desempenho térmico dos compósitos com diferentes quantidades de fase condutora, os compósitos em discussão têm frações volúmicas de grafite bastante próximas uma vez que foram preparados a partir dos compósitos parafina-grafite apresentados no capítulo 5, com teor constante de fase condutora. Apesar disso, a Fig. 7.19 permite verificar que o modelo P3D com $k_g/k_m=50$ e o modelo aleatório com $k_g/k_m=400$ se ajustam aos resultados obtidos, respetivamente acima e abaixo da temperatura de fusão. Tal como já foi discutido, as diferenças entre as condutividades nos diferentes estados físicos devem-se não só às diferentes condutividades térmicas da solução de colagénio no estado sólido e no estado líquido, mas também devido à expansão sofrida pela solução de colagénio durante a solidificação, afetando as interações das partículas condutoras e causando a diminuição da condutividade térmica relativa dos compósitos abaixo da temperatura de fusão do PCM.

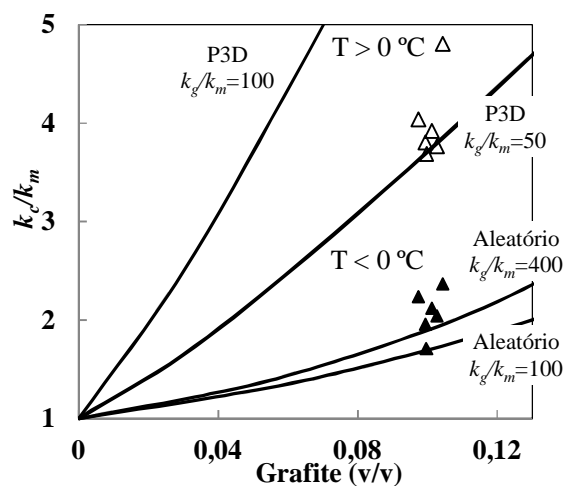


Fig. 7.19 - Condutividade térmica relativa dos compósitos celulares de grafite impregnados com solução de colagénio. As linhas a sólido mostram as previsões segundo o modelo tridimensional de placas P3D e aleatório (capítulo 3) para $k_g:k_m=50$; 100 e 400 com um valor típico da condutividade térmica da matriz, k_m de 0,71 e 2,04 W m⁻¹ K⁻¹ respetivamente acima e abaixo da temperatura de fusão.

7.3. Conclusões

A utilização de colagénio é uma estratégia bastante expedita para preparar compósitos de grafite para acumulação de frio com condutividade térmica melhorada uma vez que garante a estabilização das partículas de grafite sem funcionalização prévia e sem necessitar de compatibilizadores adicionais. A gelificação da solução de colagénio previne a sedimentação da grafite e contribui para a retenção da forma do compósito e da qualidade da dispersão das partículas de grafite. As medidas de resposta transiente efetuadas de -10 °C até à temperatura ambiente permitem avaliar o tempo de descarga do calor latente devido ao patamar formado durante a transição de fase, 0 °C. Comparando os tempos de descarga obtidos experimentalmente com os tempos previstos pelos modelos de transferência de calor apresentados no capítulo 2 verificou-se que a resposta térmica não é afetada apenas pelas condições de fronteira mas também por fatores adicionais causados por contributos interfaciais e descontinuidades provocadas pelas variações dimensionais sofridas durante a mudança de fase, que afetam a percolação da grafite. Apesar disso, os resultados de espectroscopia de impedância após repetidos ciclos de fusão e solidificação mostram boa estabilidade e repetibilidade nos ciclos de mudança de fase.

De igual modo, a utilização da réplica inversa para preparar compósitos para acumulação de frio é igualmente interessante visto que para além da estabilidade dos compósitos, a organização microestrutural das partículas de grafite melhora o desempenho térmico dos compósitos com menores frações de fase condutora. Em contrapartida a quantidade de energia acumulada é um pouco menor ($\approx 20\%$) que nos compósitos com dispersão aleatória da grafite devido à dificuldade de impregnação das estruturas celulares de grafite.

8. Compósitos celulares para acumulação de calor

A diversidade de potenciais aplicações de PCM em sistemas de acumulação de energia fez aumentar os esforços ao nível da investigação para superar as limitações apresentadas nos capítulos anteriores. Neste contexto, este capítulo apresenta os contributos desta dissertação para superar as limitações cinéticas dos PCM para acumulação de calor com base em dois tipos de compósitos celulares: i) compósitos celulares parafina-grafite preparados por emulsificação de uma suspensão de grafite em parafina fundida; ii) compósitos celulares parafina-alumina obtidos por impregnação dos cerâmicos celulares, apresentados no capítulo 6, com parafina fundida.

8.1. Compósitos parafina-grafite

Os compósitos parafina-grafite foram preparados segundo a metodologia de emulsificação de uma suspensão de grafite em parafina fundida apresentada na secção 5.1. Estes apresentaram melhorias significativas na condutividade térmica sem sacrifício relevante do calor latente do PCM, contribuindo assim para superar as limitações cinéticas dos PCM.

8.1.1 Caracterização estrutural e microestrutural

A Fig.8.1 mostra o espectro de FTIR da grafite pura, da parafina pura e de compósitos com 2 (2G) e 15 (15G) % de grafite (m/m). Os espectros dos compósitos mantêm os principais picos de absorção da parafina aos 2915, 2850, 1460 e 730 cm^{-1} , relacionados com a vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ [143]. Contudo, a intensidade dos picos aos 1460 e 730 cm^{-1} diminuem nos compósitos (relativamente às bandas principais aos 2915 e 2850 cm^{-1}), devido ao aumento do conteúdo de grafite. Apesar da alteração da intensidade dos picos com diferentes conteúdos de grafite, não são detetadas alterações no número de onda dos grupos funcionais, indicando que as interações químicas entre a parafina e a grafite são bastante fracas.

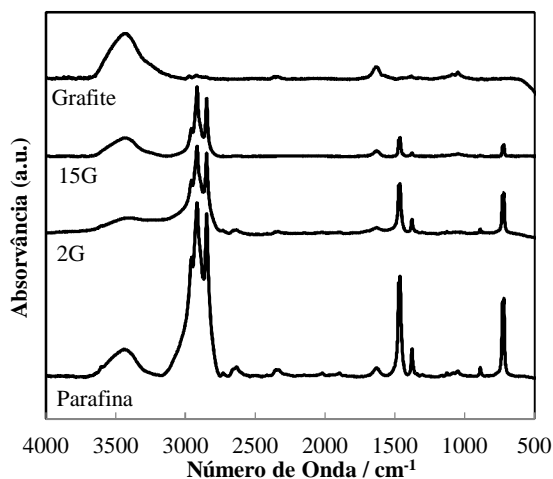


Fig.8.1 – Espectro de FTIR de grafite pura, parafina pura e compósitos parafina-grafite com 2 e 15 % (m/m) de grafite (2G e 15G).

As microestruturas de MEV dos compósitos com diferentes conteúdos de grafite, Fig.8.2, mostram que a interação entre a parafina e a grafite tem um papel importante na microestrutura dos compósitos obtidos. A fração de grafite é claramente um fator determinante no tamanho médio das gotas de parafina, promovendo uma alteração de 1 ordem de grandeza quando se passa de uma fração de 2 para 20 % (m/m), Fig.8.2 e Fig.8.3.

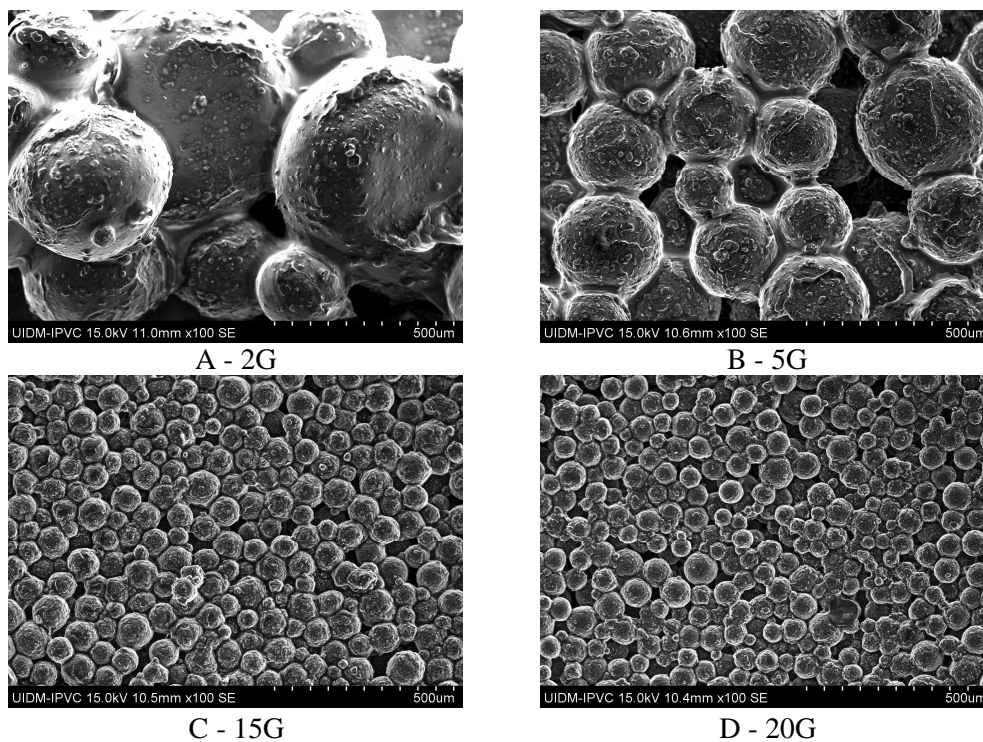


Fig.8.2 – Microestruturas de compósitos com diferentes conteúdos de grafite.

A compatibilidade das partículas de grafite com a parafina é promovido pelo carácter hidrofóbico dos planos basais das partículas de grafite, enquanto a utilização de amido promove a compatibilização com o meio aquoso. Assim, a grafite facilita a emulsificação devido à sua localização preferencial na interface entre a parafina e o meio aquoso. Este facto é também confirmado pela relação próxima entre a área interfacial e o teor de grafite. Note-se que a razão área:volume das gotas de parafina aumenta linearmente com o recíproco do tamanho médio de gota, Fig.8.3.

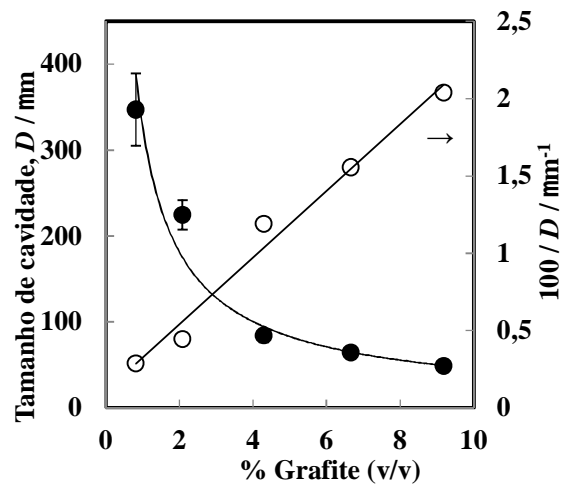


Fig.8.3 – Tamanho das cavidades em função do conteúdo de grafite. As barras de erro representam o intervalo de confiança, obtido para um nível de confiança de 95%.

A disposição preferencial da grafite na interface entre a parafina e o meio aquoso durante a emulsificação pode também ser verificada após a secagem do meio aquoso, seguida de volatilização da parafina, para revelar a auto organização da grafite ao longo da parede celular, Fig.8.4.

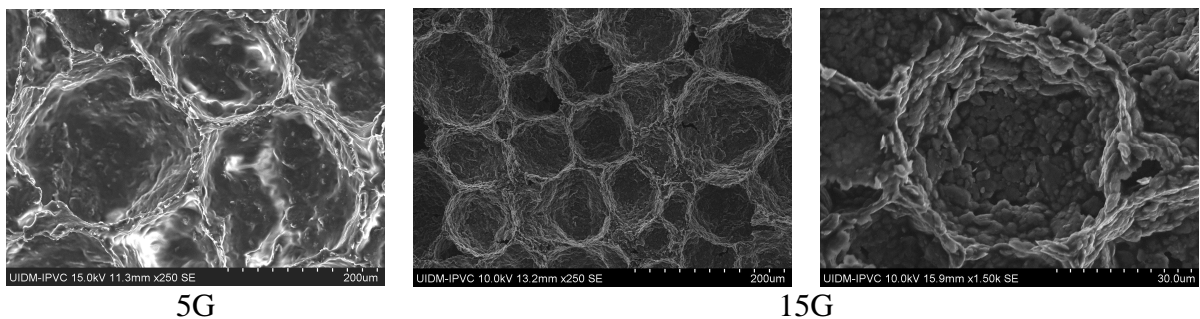


Fig.8.4 – Microestruturas dos compósitos parafina-grafite, obtidas após volatilização superficial da parafina.

Uma evidência adicional da auto organização das partículas de grafite na interface encontra-se na Fig.8.5. Esta amostra foi preparada vertendo uma porção de suspensão de grafite em parafina fundida, seguida de um estágio (sem agitação) acima da temperatura de fusão da parafina para promover a separação por ação da diferença de densidades. Após a solidificação, a camada de parafina foi facilmente removida com as partículas de grafite agarradas à interface, permitindo assim a verificação da sua orientação preferencial.

Para além disso, os difratogramas de raios X de baixo ângulo (obtidos num *Philips X'Pert*, modelo *MPD*), mostram a orientação preferencial (002), tendo em conta que as restantes reflexões são difíceis de distinguir do *background*. Este facto é consistente com a orientação preferencial das partículas de grafite auto organizadas na periferia das cápsulas formadas durante o processo de emulsificação.

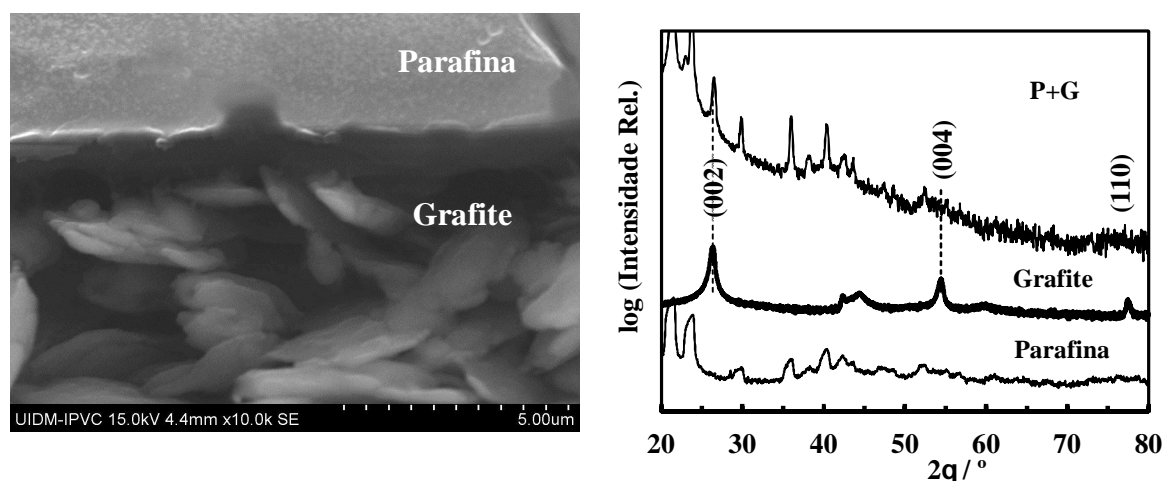


Fig.8.5 – Microestrutura a demonstrar a orientação preferencial das partículas de grafite após a solidificação da parafina em contacto com a suspensão aquosa de grafite, e correspondente difratograma (P+G) e respectivos percursos (grafite e parafina).

8.1.2 Desempenho térmico

Tal como já foi discutido no capítulo 1, a grande limitação dos PCM em geral, e da parafina em particular para aplicações com requisitos de tempo de resposta ou de potência de descarga é a sua baixa condutividade térmica. Neste enquadramento, os compósitos desenvolvidos são muito promissores para superar as limitações cinéticas dos PCM, uma vez que, tal como se pode verificar na Fig.8.6, a condutividade térmica de um compósito com 4,3 % grafite (v/v) (10 % (m/m)) é pelo menos uma ordem de grandeza superior à da parafina pura, sem diminuição significativa do calor latente, ≈ 12 %.

Para além dos ganhos significativos na condutividade térmica, há ainda a destacar a simplicidade do método quando comparada com outros métodos relatados na literatura [48, 49, 144] e o facto de ser baseado em precursores com custos relativamente baixos, cuja expectativa de preço à escala industrial é de $\approx 0,5 \text{ €kg}^{-1}$ para a grafite [43] e $\approx 0,8 \text{ €kg}^{-1}$ para a parafina [145, 146], esperando-se assim que o custo dos compósitos não exceda o 1-1,5 €kg^{-1} .

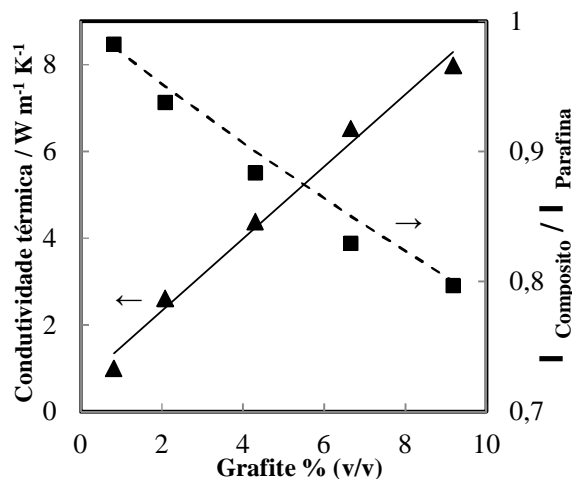


Fig.8.6 – Variação da condutividade térmica (\blacktriangle), do calor latente relativo (\blacksquare) e do calor latente relativo teórico (linha a traço interrompido) em função do conteúdo de grafite.

8.1.3 Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas

O elevado aumento da condutividade térmica dos compósitos deve-se à auto organização das partículas de grafite, com o contributo adicional da orientação cristalográfica preferencial, tal como mostram as microestruturas da Fig.8.2, Fig.8.4 e Fig.8.5. A combinação dos efeitos é promovida pelas interações das partículas de grafite com ambas as fases do sistema emulsificado.

A Fig.8.7 confronta os resultados experimentais obtidos com as previsões do modelo P3D (capítulo 3) com diferentes razões entre a condutividade térmica da fase condutora e da matriz, sendo o melhor ajuste entre aos resultados experimentais e os previstos obtidos quando $k_g : k_m \approx 400$. Tendo em conta a condutividade térmica da parafina utilizada, $k_m \approx 0,42 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, a condutividade térmica da grafite é de $k_g \approx 160 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, que é um valor típico para a condutividade térmica da grafite quando as suas partículas de dispõem de forma preferencial [147].

Note-se que a condutividade térmica das estruturas celulares de carbono podem variar algumas ordens de grandeza, dependendo da orientação e cristalinidade das partículas. Neste enquadramento, as espumas de carbono vítreo possuem baixa condutividade térmica ($< 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), sendo propostos para isolamento térmico [148], enquanto que as espumas com elevada orientação e cristalinidade possuem condutividades térmicas claramente superiores ($20\text{-}500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dependendo do grau de orientação e cristalinidade, [144]) e a sua utilização é mais adequada a aplicação de gestão térmica de energia [149]. Contudo, o processamento deste tipo de estruturas celulares requer condições exigentes, com temperaturas de processamento da ordem dos $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ [150], cujos custos de processamento são desenquadrados com os requisitos das aplicações de armazenamento de calor. Neste sentido, a estratégia de processamento desenvolvida produz compósitos com elevada estabilidade a ciclos, sem necessidade de encapsulamento externo e com condutividade térmica mais de uma ordem de grandeza superior à do PCM base, com um teor de fase condutora inferior a 5 % (v/v).

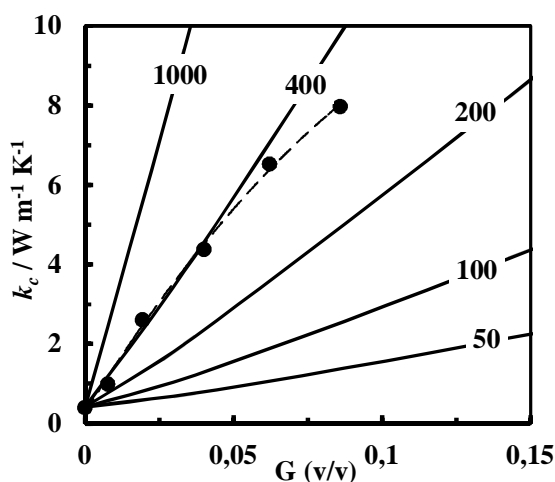


Fig.8.7 – Condutividade térmica dos compósitos parafina-grafite para diferentes frações volúmicas de grafite. As linhas a sólido mostram o ajuste matemático segundo o modelo tridimensional de planas P3D (cap 3) para $k_g \cdot k_m = 50, 100, 200, 400$ e 1000 , com um valor típico da condutividade térmica da matriz $k_m = 0,42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

8.1.4 Avaliação da resposta transiente

No sentido de confrontar a resposta transiente de um dos compósitos produzidos com as previsões numéricas apresentadas no capítulo 2, produziu-se um compósito (15G) com geometria esférica, 4 cm de diâmetro e com um termopar tipo *K* colocado em posição central. O compósito foi colocado numa estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para promover a fusão completa da

parafina e de seguida colocado em condições de descarga (temperatura ar exterior $\approx 20^\circ\text{C}$) da energia acumulada em condições de convecção natural e forçada, com a temperatura central registada por uma aplicação informática desenvolvida em *VBasic*, e a temperatura exterior registada por uma câmara de infra-vermelhos *Flir i7*. Optou-se por esta estratégia de medida de temperatura superficial em detrimento de um termopar, para evitar erros de leitura no termopar por ação da convecção à superfície, mesmo sabendo que as medidas de temperatura utilizando câmaras de infra-vermelho são dependentes de uma correta definição de parâmetros como a emissividade do corpo, etc.

Tal como esperado, os tempos de descarga são dependentes das condições de transporte para o exterior, contudo, há a destacar que no caso da descarga em condições de convecção natural (Fig. 8.8 A), a temperatura à superfície do compósito aproxima-se da temperatura no centro, indicando que nestas condições a descarga de energia sob a forma de calor é controlada principalmente pelas condições interfaciais de transferência de calor, uma vez que a resistência térmica do compósito é claramente inferior à resistência imposta pelas condições de convecção natural. Por outro lado, em condições de convecção forçada, como a diferença entre a resistência térmica no material e no exterior é menor, o controlo do processo é misto, daí que haja maior diferença entre a temperatura à superfície do material e a temperatura no centro (Fig. 8.8 B).

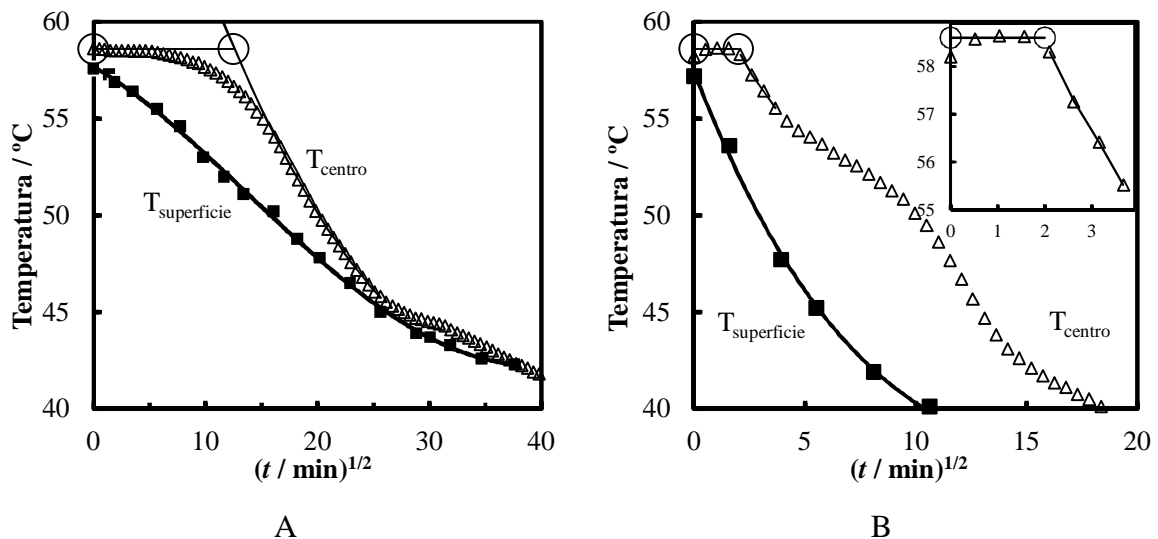


Fig. 8.8 – Evolução da temperatura em função do tempo no centro e na superfície de uma esfera de compósito 15G, em regime de A) convecção natural; B) convecção forçada.

Os desvios da temperatura no centro do compósito relativamente ao patamar sugerem a transição da descarga do calor latente acumulado no compósito para a descarga

do calor sensível, permitindo assim avaliar o tempo de descarga do compósito nas diferentes condições de descarga. Os círculos assinalados na Fig. 8.8 indicam que os tempos de descarga correspondentes às duas condições de escoamento utilizadas são de 12,5 e 2 min^{1/2} respetivamente para as condições de convecção natural e forçada. Os tempos de descarga determinados experimentalmente foram usados para estimar o contributo relativo da transferência de calor através do material, e por convecção do material para o exterior, recorrendo aos modelos numéricos desenvolvidos e validados no capítulo 2 para descrever a transferência de energia em PCM confinados em geometria plana e esférica. Os parâmetros relevantes para as simulações são o número de Stefan, $c_p \Delta T / \lambda$, que representa o contributo relativo entre o calor sensível ($c_p \Delta T$) e o calor latente (λ), o número de Biot hD/k , que representa a razão entre o contributo da resistência térmica por condução e por convecção no processo de transferência de calor, e ainda do diâmetro da esfera. Estes parâmetros determinam a correspondente escala de tempo, $\tau = t\alpha/D^2$, por combinação das condições relevantes como a diferença de temperatura ($\Delta T \approx 58,6-20$ °C) e as propriedades físicas dos compósitos ($c_p \approx 2,23 \times 10^3$ J kg⁻¹ K⁻¹; $k \approx 6,5$ W m⁻¹ K⁻¹, $\rho \approx 9,85 \times 10^2$ kg m⁻³) que combinados permitem calcular o número de Stefan, $c_p \Delta T / \lambda \approx 0,434$ e a difusividade térmica $\alpha \approx 2,96 \times 10^{-6}$ m² s⁻¹. Estes parâmetros foram utilizados para estimar os valores de número de Nusselt e as correspondentes escalas de tempo previstas pelos modelos para a descarga do calor latente dos compósitos.

Utilizando os modelos de transferência de calor apresentados no capítulo 2 para estimar a dependência da temperatura na superfície do compósito, Fig. 8.9, verifica-se que os tempos de descarga obtidos experimentalmente (Fig. 8.8) estão dentro dos tempos previstos pelo modelo. Note-se que os valores de número de Nusselt que melhor se ajustam ao tempo de descarga determinados são 0,272 e 0,514 respetivamente para as condições de convecção natural e forçada, que de acordo com a geometria e condutividade térmica do compósito representam coeficientes de convecção de 44 e 84 W m⁻² K⁻¹. Apesar das diferenças significativas entre os coeficientes de convecção, os 44 W m⁻² K⁻¹ de coeficiente de convecção em regime de convecção natural é muito elevado quando comparado com os valores típicos nestas condições de escoamento (< 15 W m⁻² K⁻¹) [151], sugerindo que as

condições ideais assumidas no modelo de transferência de calor podem diferir das condições reais de descarga do calor latente do compósito.

O modelo assume que existe uma interface de raio uniforme, que separa a camada de compósito com PCM sólido do núcleo com PCM líquido, que a interface se mantém à temperatura de fusão do PCM com subarrefecimento desprezável e que é a transferência de calor que determina o avanço da interface sólido-líquido até ao centro do compósito. Na realidade, é expectável que exista algum grau de subarrefecimento causando uma diminuição da temperatura no centro do compósito antes da descarga completa do calor latente acumulado no compósito. Para além disso, a existência de heterogeneidades na matriz de grafite pode favorecer o aparecimento de bolsas residuais de PCM fundido na camada externa (solidificada) e de bolsas de PCM sólido no núcleo fundido, fazendo aumentar os tempos de descarga. A Fig. 8.8 A mostra que a temperatura no centro e na superfície do compósito convergem ao fim de $25 \text{ min}^{1/2}$. Assumindo este valor como tempo de descarga do calor latente do compósito, o número de Nusselt e correspondente coeficiente de convecção são respetivamente de 0,124 e $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que é próximo dos valores expectáveis para as condições de convecção natural.

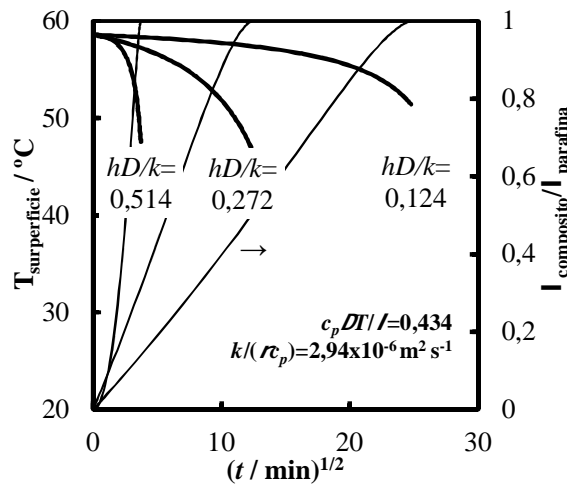


Fig. 8.9 – Estimativas numéricas obtidas em diferentes condições convectivas, ou seja, $hD/k = 0,514$; $0,272$ e $0,124$. As linhas espessas representam a temperatura à superfície do compósito e as linhas finas a fração de energia descarregada.

8.2. Compósitos parafina- Al_2O_3

À semelhança dos compósitos parafina-grafite, os compósitos parafina- Al_2O_3 apresentam melhorias na condutividade térmica próxima de 1 ordem de grandeza.

Contudo, a necessidade de frações volúmicas de Al_2O_3 superiores a 20 % (para garantir a estabilidade da matriz) e a razão entre a densidade das fases próxima de 1,8 ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} : \rho_{\text{grafite}} \approx 1,8$) faz com que a diminuição da energia acumulada por unidade de massa seja significativa. No entanto, a natureza isoladora (elétrica) de ambas as fases do compósito torna a sua aplicação bastante atrativa no ramo da eletrônica, principalmente quando se pretende dissipar calor com reduzidos tempos de resposta, onde as soluções à base de carbono (grafite, nanotubos de carbono, etc.) não se enquadram devido às suas propriedades elétricas.

8.2.1 Preparação

Os compósitos parafina- Al_2O_3 foram preparados por impregnação com parafina das matrizes celulares de Al_2O_3 , preparadas segundo a metodologia de impregnação apresentada no capítulo 6. Neste caso, as matrizes celulares de Al_2O_3 foram previamente impregnadas com água em ebulição durante 30 minutos e posteriormente colocadas em parafina a 110 °C durante 2 h para promover a saída da água e a consequente entrada da parafina. A vantagem desta estratégia é a existência de um elevado aumento de volume por vaporização de água inicialmente utilizada para impregnar a matriz celular de Al_2O_3 , criando uma diferença de pressão que promove a incorporação da parafina na matriz porosa.

8.2.2 Impregnação

A quantidade de energia térmica armazenada no compósito é dependente do nível de impregnação da matriz de Al_2O_3 . A Fig. 8.10 mostra que o nível de impregnação dos compósitos é superior a 90% numa gama de porosidade aberta de 70 a 85%. Note-se também que tal, como seria de esperar, o volume de parafina impregnado é linearmente dependente da porosidade da matriz, e quanto maior a porosidade o nível de impregnação é tendencialmente menor uma vez que se torna mais difícil preencher a totalidade das cavidades celulares da matriz de Al_2O_3 . Contudo, devido às diferenças microestruturais das amostras, existe uma elevada dispersão na relação entre a porosidade da matriz e o nível de impregnação da mesma. A Fig. 8.11 mostra as microestruturas das amostras destacadas na Fig. 8.10, onde se verifica que em duas gamas de porosidade (≈ 70 e 80 %) existem

diferenças de tamanho médio das cavidades celulares de cerca de 5 μm que afetam a impregnação da matriz. No entanto, o fator microestrutural mais relevante é a conectividade entre as células da matriz. Note-se que por exemplo das microestruturas com porosidade $\approx 80\%$ possuem diferenças de conectividade, o que justifica que apesar de terem uma porosidade próxima e diferenças no tamanho médio das cavidades de 5 μm , a conectividade entre as cavidades são diferentes, produzindo compósitos com níveis de impregnação diferentes.

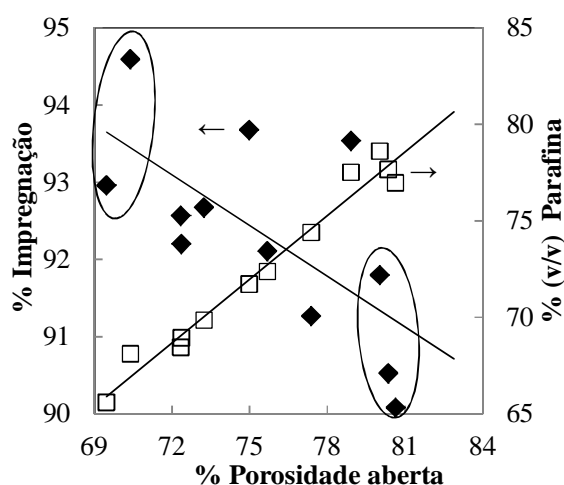


Fig. 8.10 – Relação da % de impregnação da matriz e da % parafina (v/v) com a porosidade da matriz.

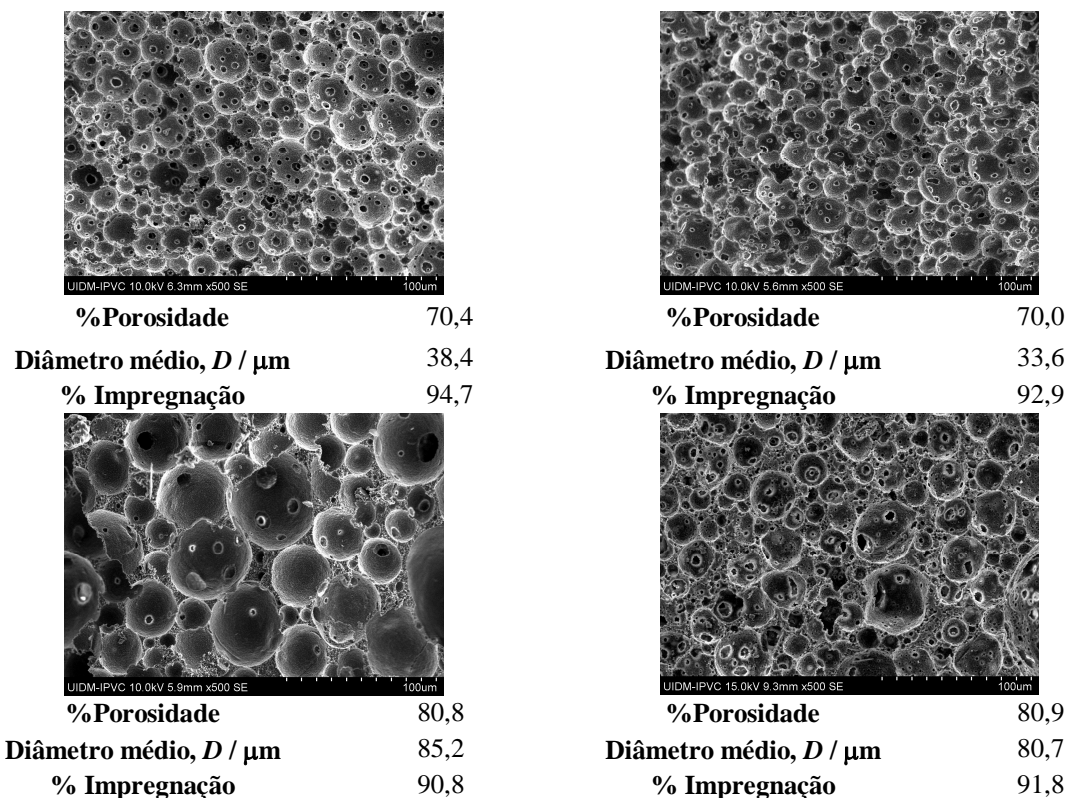


Fig. 8.11 – Porosidade, diâmetro médio de cavidade e nível de impregnação de amostras representativas.

8.2.3 Desempenho térmico e estabilidade a ciclos

No sentido de superar as limitações cinéticas dos PCM, já foram discutidos os ganhos conseguidos ao nível da condutividade térmica de compósitos parafina-grafite. Contudo, a sua utilização está limitada a aplicações em que as propriedades elétricas não sejam limitativas. No entanto, no campo da eletrónica, os materiais a utilizar como dissipadores de calor têm obrigatoriamente de ser bons isoladores elétricos. Neste sentido, devido à sua natureza, a utilização dos compósitos parafina-grafite está fora do enquadramento da aplicação. Por outro lado, como os compósitos parafina- Al_2O_3 possuem o triplo da condutividade térmica do PCM para teores volúmicos de Al_2O_3 entre 20 e 30 %, que podem chegar a um fator de sete para teores de Al_2O_3 entre 30 e 35 %, Fig. 8.12 (A), com a correspondente perda ponderada do calor latente, a sua utilização é possível em componentes de eletrónica devido à natureza isoladora da Al_2O_3 (a baixa temperatura).

Confrontando os ganhos na condutividade térmica dos compósitos parafina-grafite e dos parafina- Al_2O_3 , verifica-se que estes têm ganhos inferiores uma vez que $k_{\text{grafite}} \cdot k_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 4$, pois a condutividade térmica da Al_2O_3 é muito menor que a da grafite. Para além disso, a Fig. 8.12 (B) permite também verificar que a condutividade do compósito é dependente da porosidade da matriz celular que lhe deu origem, no sentido em que maiores porosidades produzem compósitos com menor condutividade térmica uma vez que a fração volúmica de Al_2O_3 é menor. Esta dependência permite desenhar compósitos parafina- Al_2O_3 com condutividade térmica pré-estabelecida com base na porosidade da matriz celular, pois esta pode ser ajustada por manipulação das condições de processamento das matrizes cerâmicas, isto é, o tamanho das cavidades pode ser ajustado por manipulação da velocidade de emulsificação, do teor de sólidos da suspensão e ainda da razão entre o volume de suspensão e de parafina. A condutividade entre as células da matriz pode ser ajustada por controlo do teor de colagénio utilizado para estabilizar a emulsão.

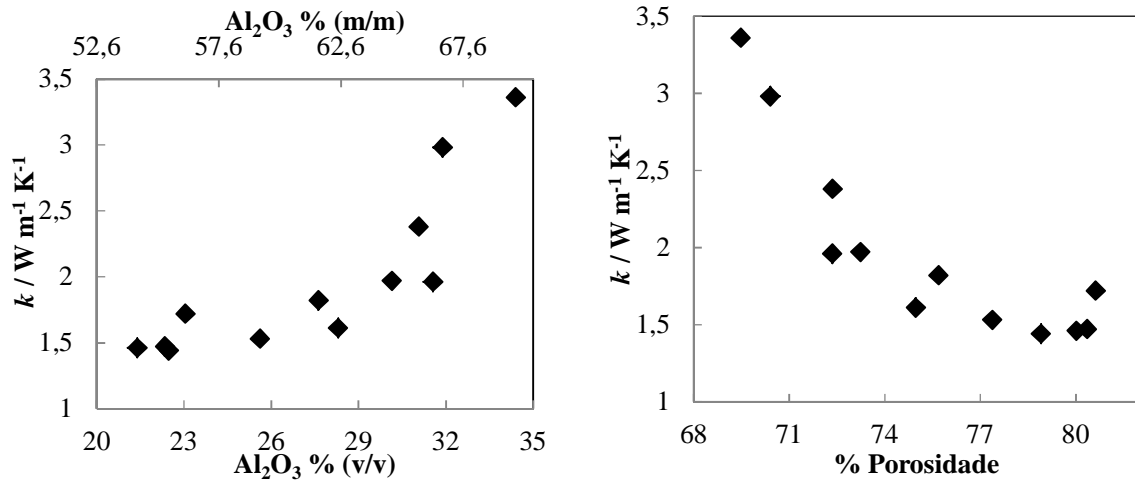


Fig. 8.12 – Relação da fração de Al_2O_3 (esquerda) e da porosidade (direita) da matriz cerâmica na condutividade térmica do compósito.

Para além do desempenho térmico, a estabilidade dos compósitos é igualmente um fator com elevada importância do ponto de vista da sua utilização em aplicações representativas. A Fig. 8.13 possui microestruturas de diferentes amostras antes e após 80 ciclos de fusão-solidificação, onde é possível verificar a estabilidade microestrutural após os ciclos. Os compósitos, para além de manterem o tamanho médio das cavidades celulares e o padrão de conectividade, não apresentam fissuras nas paredes das cavidades que poderiam surgir como resultado das variações de volume do PCM durante as mudanças de estado físico. Prova disso é a estabilidade da condutividade térmica dos compósitos ao longo dos ciclos, Fig. 8.14, que seria fortemente afetada se aparecessem fissuras uma vez que estariam a ser criadas descontinuidades na matriz condutora.

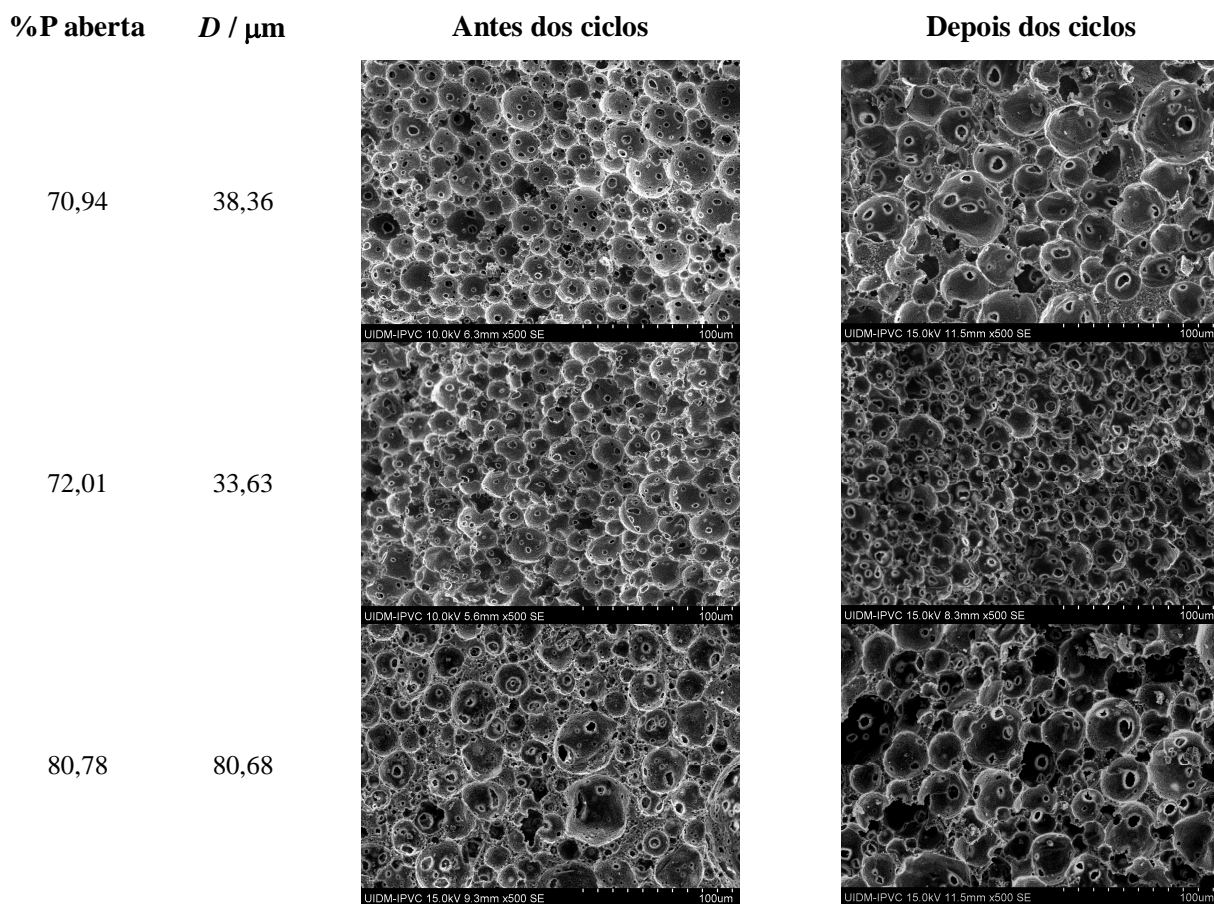


Fig. 8.13 – Microestruturas de compósitos parafina- Al_2O_3 com diferentes níveis de porosidade aberta (%P), e de diâmetro médio de cavidade (D) antes e após 80 ciclos de fusão/solidificação.

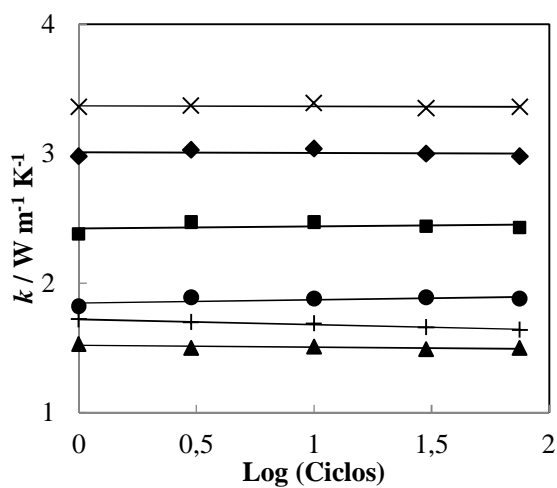


Fig. 8.14 – Condutividade térmica de várias amostras de compósito parafina- Al_2O_3 ao longo de 80 ciclos de fusão-solidificação.

8.2.4 Reanálise segundo o modelo tridimensional de placas

No caso dos compósitos parafina-grafite, os resultados experimentais da condutividade térmica dos compósitos com diferentes frações volúmicas de fase condutora ajustaram-se ao modelo tridimensional de placas apresentado no capítulo 3, permitindo utilizar o modelo para ajustar a condutividade dos compósitos às necessidades impostas por uma aplicação representativa, ver Fig.3.5 página 47. No entanto, a Fig. 8.15 mostra que apesar da organização microestruturas dos compósitos, os resultados experimentais obtidos não se ajustam aos previstos pelo modelo considerando uma razão entre a condutividade térmica da fase condutora e do PCM de 85, ou seja $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $k_{\text{PCM}} = 0,42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ajustando-se porém ao modelo de distribuição aleatória das partículas condutoras.

Estas diferenças devem-se ao facto de os compósitos parafina- Al_2O_3 possuírem descontinuidades na matriz condutora, Fig. 8.16, ao contrário dos compósitos parafina-grafite, Fig.8.2 e Fig.8.4. Note-se que confrontando as características microestruturais dos compósitos apresentados na Fig. 8.16 com a respetiva condutividade térmica relativa, verifica-se que os compósitos com menor conectividade entre as células e consequente maior continuidade na matriz condutora possuem uma maior condutividade térmica relativa, justificando assim as diferenças entre os resultados de condutividade obtidos e os previstos pelo modelo tridimensional de placas.

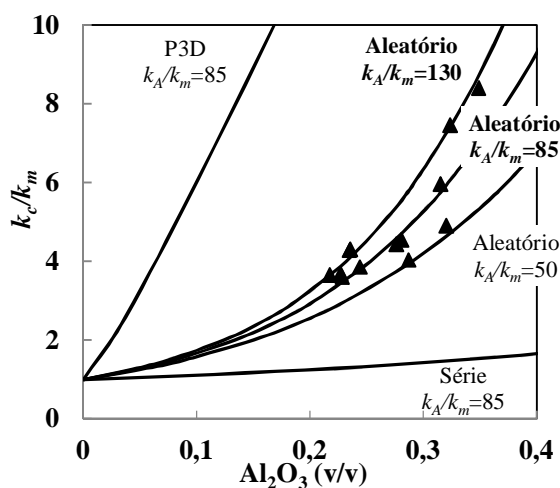


Fig. 8.15 – Condutividade térmica dos compósitos parafina- Al_2O_3 para diferentes frações volúmicas de Al_2O_3 . As linhas a sólido mostram o ajuste matemático segundo o modelo tridimensional de placas P3D e aleatório (capítulo 3) para $k_g:k_m=50, 85, 130$ com um valor típico da condutividade térmica da matriz $k_m=0,42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

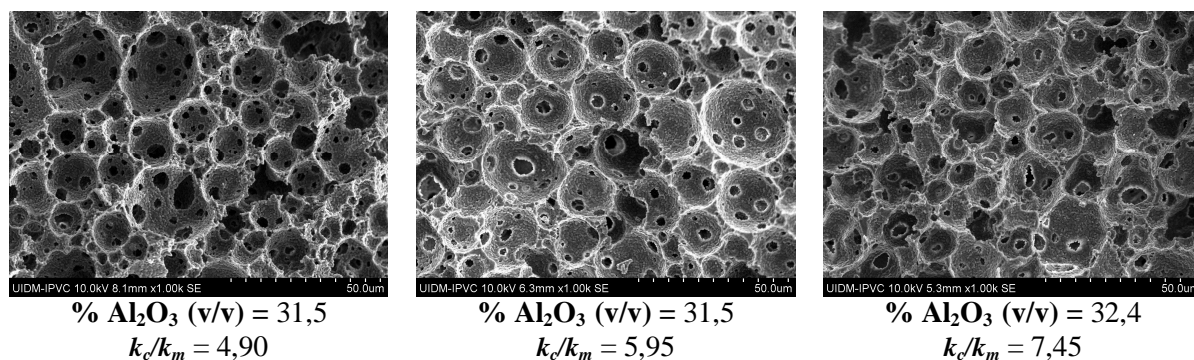


Fig. 8.16 – Microestruturas de compósitos parafina-Al₂O₃ com frações volúmicas de Al₂O₃ semelhantes mas com características microestruturais e consequente condutividade térmica diferentes.

8.3. Conclusões

O modelo físico de condução em compósitos com base na distribuição tridimensional de placas condutoras numa matriz isoladora pode ser utilizado para prever a condutividade térmica dos compósitos parafina-grafite, facilmente preparados por emulsificação de parafina numa suspensão aquosa de grafite, utilizando amido para estabilizar a grafite na suspensão e consolidar o compósito após secagem. O método desenvolvido é reproduzível, de fácil implementação e tem a vantagem de auto-organizar as partículas de fase condutora segundo a sua orientação cristalográfica preferencial, originando compósitos com condutividades térmicas superiores a $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ com frações volúmicas de fase condutora de 5 %, sem sacrifício relevante do calor latente acumulado.

À semelhança dos compósitos parafina-grafite, os parafina-Al₂O₃ têm desempenho térmico melhorado apesar de necessitarem de maiores frações volúmicas de fase condutora para garantir a estabilidade do compósito. Para além disso, mantêm o seu desempenho após 80 ciclos de fusão-solidificação.

9. Critérios de qualidade para a seleção de PCM

A seleção de materiais desempenha um papel fundamental na maximização dos benefícios introduzidos pelos conceitos de engenharia que se pretendem implementar [69, 152]. Assim, a seleção de materiais é dependente das suas propriedades físico-químicas, custos, durabilidade, etc., e deve ter em conta critérios representativos do seu desempenho que variam consoante o tipo de aplicações pretendidas [69, 153]. No caso dos PCM podem ser tidas em consideração aplicações com requisitos de densidade energética, de potência de descarga ou de tempo de resposta. Para isso o processo de seleção deve ter em conta não só a temperatura de fusão do material (ajustada à temperatura de operação), mas também o calor latente (volumétrico) e a condutividade térmica ajustados às necessidades do sistema. Tipicamente estes devem ser suficientemente elevados para minimizar a dimensão do sistema e os tempos de carga/descarga da energia acumulada. Contudo, no caso de aplicações com requisitos de tempo/inércia térmica (ex.: transporte de produtos sensíveis como alimentos, sangue, etc.), o desempenho do sistema é mais eficaz com PCM de baixa condutividade térmica.

No seguimento das possíveis aplicações onde podem ser usados PCM como forma de armazenamento de calor ou frio, no presente capítulo serão apresentados vários estudos de caso com o objetivo de integrar os compósitos desenvolvidos com aplicações específicas. Para tal recorreu-se à metodologia de seleção de materiais de Ashby [69], que se baseia na construção de mapas de qualidade construídos por combinação das propriedades físicas com impacto significativo para a aplicação, tendo também em conta as condições de operação e ainda fatores geométricos.

9.1. Requisitos para aplicações representativas

9.1.1 Caso I - Aplicações com requisitos de densidade energética

Como já foi largamente discutido por vários autores, a grande vantagem da acumulação de energia em PCM é a grande capacidade de armazenar energia sob a forma de calor latente por unidade de massa ou de volume. Associada a esta propriedade física, surgem uma série de aplicações cujo desempenho pode ser melhorado recorrendo a PCM, nomeadamente a utilização destes materiais para criar barreiras térmicas, ou seja em

aplicações com requisito de elevada quantidade de energia acumulada por unidade de volume e pequenas variações de temperatura

Assim, a seleção de materiais para este tipo de aplicações tem como critérios a quantidade de energia necessária para cumprir com os objetivos da aplicação e a temperatura de trabalho da mesma, que no caso de armazenamento de energia sob a forma de calor latente deve ser próxima da temperatura de fusão do PCM. Na Fig.9.1 está representada a relação entre a densidade energética e a temperatura de fusão, de várias famílias de PCM, de onde se destacam os materiais inorgânicos e os metálicos pela sua elevada densidade energética. Contudo, tipicamente a sua utilização não é tida em consideração devido à sua elevada temperatura de fusão, desenquadrada com a maioria das aplicações.

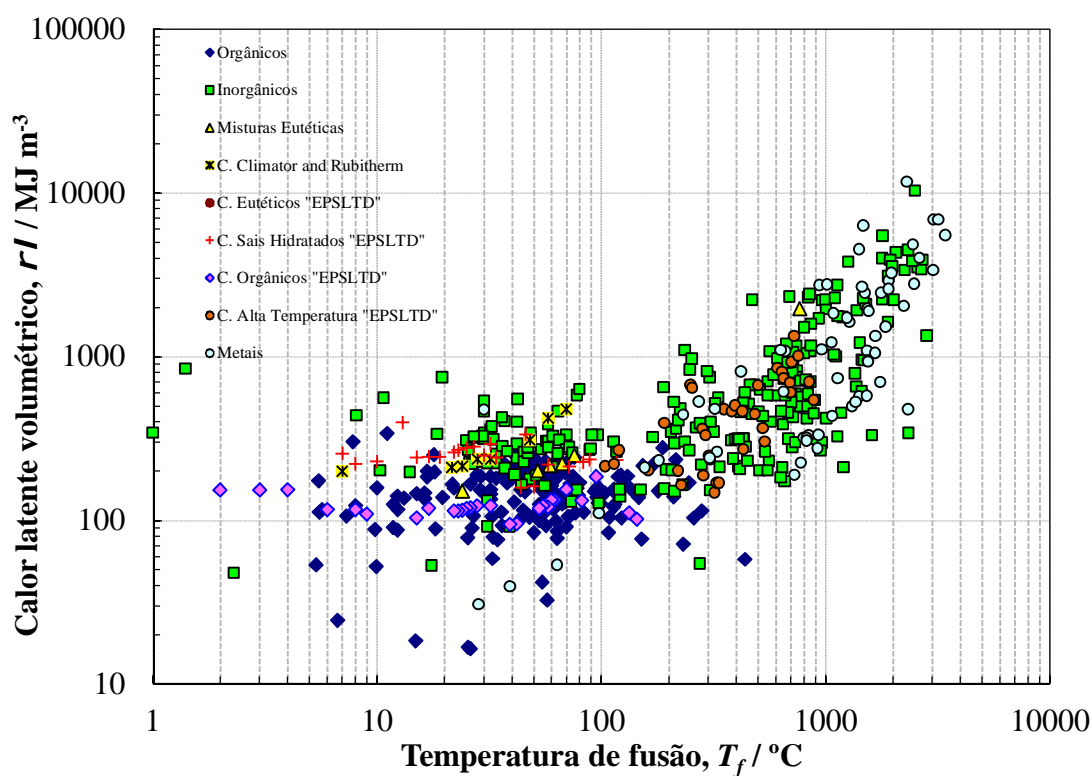


Fig.9.1 – Energia acumulada em função da temperatura de fusão, de várias famílias de PCM.

Um exemplo representativo de uma aplicação com requisitos de densidade energética é a utilização de um PCM para estabilizar a temperatura de uma habitação, colocando um PCM na parede (ou PCM multicamada). Neste enquadramento, se a temperatura no interior for superior à exterior, a energia que inicialmente é dissipada pelas paredes é a energia acumulada no material e não a energia do interior da habitação. Por

oposição, se a temperatura no interior for inferior à do exterior, a energia que entra pelas paredes é inicialmente acumulada na camada de PCM colocado na parede, retardando o aquecimento do interior da habitação.

Para simplificar a análise do problema considere-se que a habitação tem 200 m² de área exterior (exposta), um coeficiente de transmissão térmica paredes de 0,35-0,45 W m⁻² K⁻¹ e uma amplitude térmica entre o exterior e o interior de 15 °C. Nestas condições, a potência térmica dissipada pelas paredes é cerca de 1000-1400 W. Assim, se o objetivo for a estabilização da temperatura interior durante 10 h, as necessidades energéticas são de cerca de 38-48 MJ. Se a acumulação de energia ocorrer em placas com 0,01 m de espessura ao longo de toda a área, o PCM deveria ter uma densidade energética de pelo menos 20 MJ m⁻³ para cumprir as necessidades pretendidas.

Dependendo dos casos, e de acordo com dados da literatura relevante, a temperatura de conforto dentro de uma habitação pode oscilar entre os 15-25 °C [1, 2, 21], assim, limitando a temperatura de fusão dos materiais apresentados na Fig.9.1, verifica-se a existência de uma série de materiais com capacidade para serem usados no âmbito da aplicação pretendida, Fig.9.2, das quais se destacam os materiais de natureza orgânica devido à sua estabilidade química e baixa natureza corrosiva [3, 5]. A solução também deve ter em conta os requisitos económicos, que aqui não foram contemplados por falta de dados relativos ao custo específico de cada um dos materiais apresentados. Contudo, de acordo com alguns autores, as parafinas surgem em boa posição devido ao seu baixo custo específico [3].

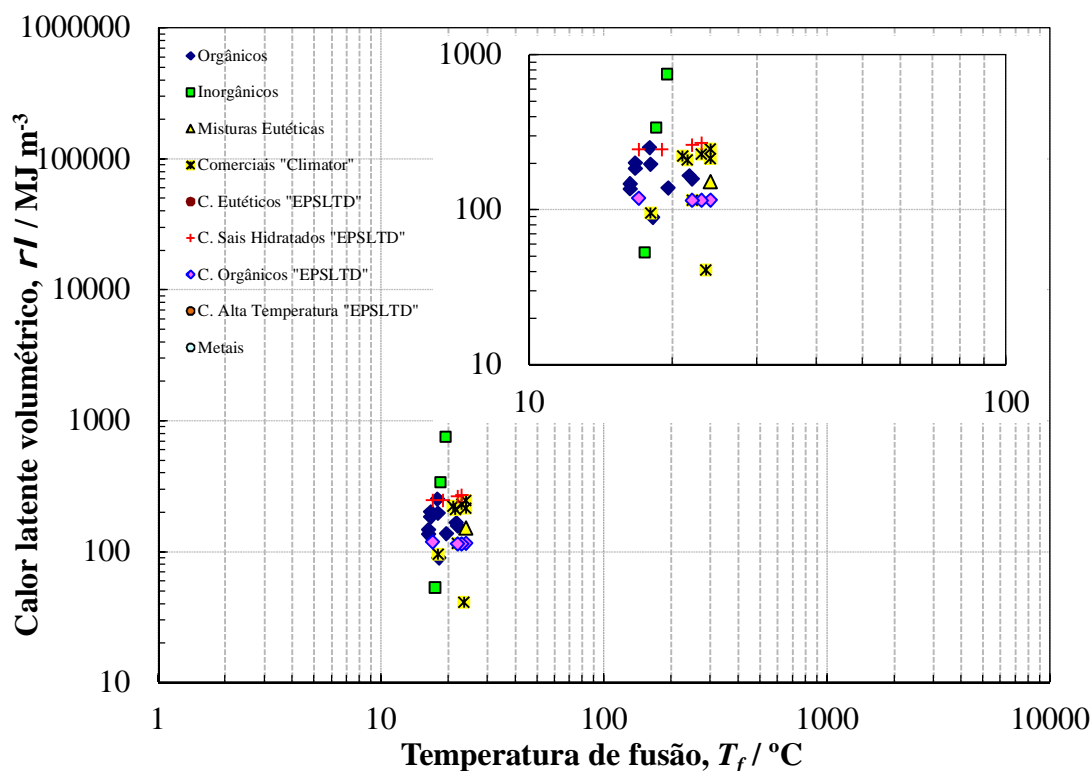


Fig.9.2 - Energia acumulada em função da temperatura de fusão, de várias famílias de PCM, com temperatura de fusão entre 10-25 °C.

De acordo com a literatura relevante, a implementação deste tipo de conceitos para a estabilização da temperatura em edifícios tem sido equacionada com base na:

- i) impregnação de gesso [21, 154], argamassas [21], madeira [21, 155] e outros materiais porosos, sendo que alguns dos autores relataram interações entre o PCM e o material poroso;
- ii) microencapsulamento de PCM em cápsulas poliméricas microscópicas, seguida da sua inclusão em materiais de construção como o gesso ou argamassas [21, 156, 157]. Apesar desta abordagem solucionar a interação entre o PCM e o material poroso, a fração máxima de cápsulas que não afeta o desempenho do material de construção é relativamente baixa ($\approx 20\%$) [158];
- iii) PCM estabilizado mediante a mistura de PCM líquido com um material de suporte como o polietileno de alta densidade (de notação inglesa HDPE) [159] ou estireno-butadieno-estireno (de notação inglesa SBS) [160]. Esta solução é bastante interessante, contudo, a necessidade de cerca de 20-30 % (m/m) de agente estabilizante, reduz a densidade energética do compósito;

iv) cápsulas de alumínio ou poli cloreto de vinilo (de notação inglesa PVC) também foram testadas, sendo a sua principal vantagem a densidade energética [21].

Estas soluções não estão enquadradas na Fig.9.1 e na Fig.9.2 devido à falta de informação sobre as suas propriedades físicas. Contudo, independentemente do conceito utilizado para garantir o conforto térmico em edifícios, o processo de seleção deve ter como requisito a densidade energética necessária para garantir as necessidades da aplicação.

No âmbito desta dissertação, não foram estudados materiais enquadrados especificamente com esta aplicação uma vez que esta não tem limitações cinéticas. No entanto, a estabilidade verificada nos compósitos desenvolvidos faz com que estes possam ser equacionados neste tipo de aplicações desde que cumpram com os requisitos de densidade energética e que a temperatura de fusão do PCM seja adequada.

9.1.2 Caso II - Aplicações com requisitos de potência

É conhecida a capacidade de os PCM armazenarem energia sob a forma de calor latente, contudo são igualmente conhecidas as suas limitações cinéticas associadas à baixa condutividade térmica. Neste contexto, a utilização de PCM em aplicações com requisitos de potência de descarga obriga a uma seleção cuidada do material a utilizar para maximizar a viabilidade da aplicação pretendida.

A análise destes cenários pode basear-se nos critérios definidos no capítulo 2, onde se definiu que o tempo de descarga (t) pode ser obtido por:

$$t = \frac{X^2 \rho \lambda}{2k \Delta T} \quad (9.1)$$

onde X é a espessura/raio de material (dependendo da geometria), k a condutividade térmica, ΔT a diferença entre a temperatura de fusão e a de referência, λ o calor latente e ρ a massa específica do material.

O tempo de descarga depende não só das propriedades físicas do PCM, mas também da geometria do material, por isso a equação (9.1) pode ser reescrita como

$$\frac{k \Delta T}{\rho \lambda} = \frac{X^2}{2t} \quad (9.2)$$

em que o primeiro membro está relacionada com as propriedades físicas do material e o segundo membro com os requisitos da aplicação, podendo este ser considerado constante para cada tipo de aplicação.

Aplicando logaritmos, a equação (9.2) fica

$$\log(k\Delta T) = \log(\rho\lambda) + \log\left(\frac{X^2}{2t}\right) \quad (9.3)$$

permitindo relacionar as propriedades físicas de PCM em diferentes regimes de descarga, Fig.9.3. Note-se que a minimização dos tempos de descarga, é dependente da utilização de materiais com elevada potência de descarga, como os sais hidratados e os metais. Contudo, a elevada potência de descarga destes materiais não está relacionada apenas com a elevada condutividade térmica, mas também com as elevadas temperaturas de fusão destas famílias de materiais, tipicamente acima de 100 °C. Neste contexto, o processo de seleção de materiais não se deve limitar exclusivamente aos critérios de qualidade, mas deve também ter em consideração a temperatura de fusão do PCM, que deve estar enquadrada com os requisitos impostos pela aplicação.

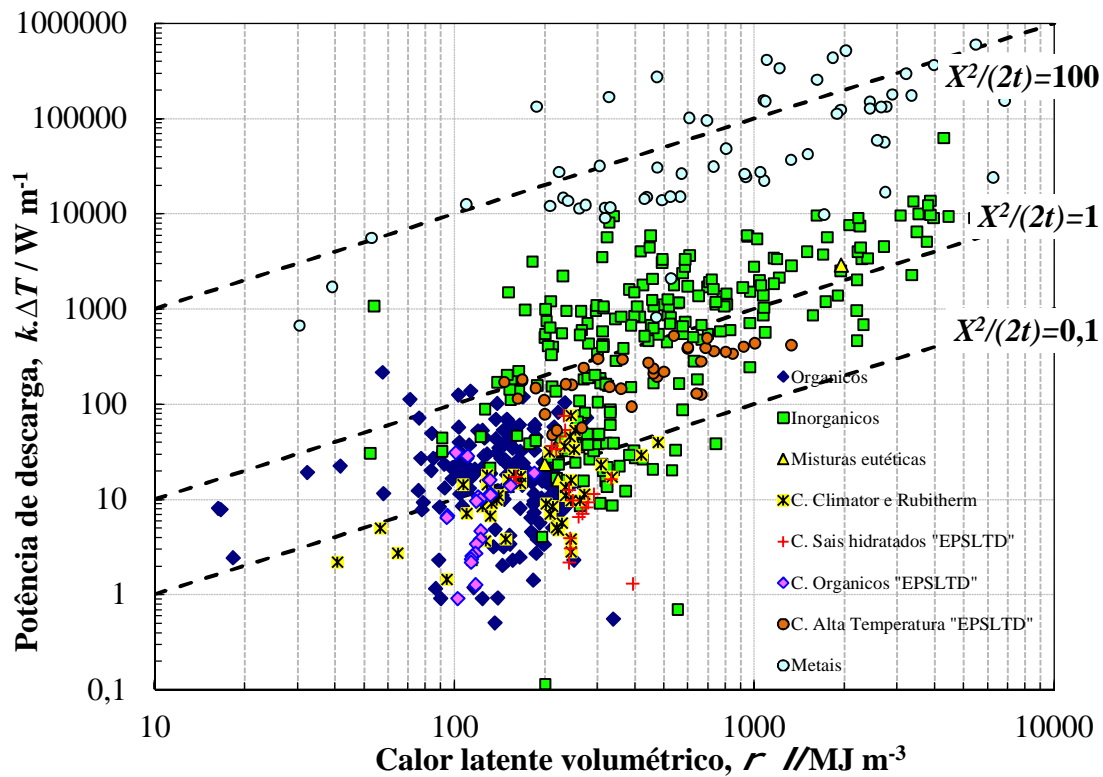


Fig.9.3 – Potência de descarga em função da densidade energética para $X^2/(2t) = 0,1; 1; 100$.

Tomando como exemplo, um sistema doméstico de água quente (ex.: esquentador), a existência de um tempo de arranque para que a temperatura de conforto seja atingida origina desperdício de água e energia. Para os minimizar, pode usar-se uma solução de resposta rápida baseada na acumulação e descarga de calor durante o período de arranque, colocando entre o esquentador e o ponto de utilização um reservatório (10 dm^3) que para além de água estaria parcialmente (70-80 %) preenchido com um PCM adequado à aplicação.

As condições requeridas podem ser formuladas tendo em conta valores típicos de temperatura de entrada de $10\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$, caudais $8\text{-}10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ e a necessidade de garantir uma temperatura mínima de água à saída de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Admitindo que se pretende corrigir a resposta durante um tempo de arranque até 60 s, a quantidade de energia necessária é cerca de 1,2 MJ, e os requisitos de potência da ordem dos 20 kW.

Atendendo aos requisitos da aplicação apresentada, à solução estacionária para o tempo de descarga (equação (9.3)) e assumindo uma espessura de $X=0,01$, a potência de descarga deve ser superior a 100 W m^{-1} , ou seja $k\Delta T > 100 \text{ W m}^{-1}$.

A viabilidade da aplicação apresentada é dependente do tempo de resposta do sistema, por isso tomando $k\Delta T/(\rho\lambda)$ como critério de seleção, a Fig.9.4 mostra que os materiais com capacidade de cumprir os requisitos do cenário levantado são essencialmente metais, alguns materiais de origem comercial e alguns materiais inorgânicos, que apesar de terem capacidade para serem usados na aplicação em causa, a sua utilização é inviabilizada pelas elevadas temperaturas de fusão, uma vez que são desajustadas da gama de temperaturas pretendidas para a aplicação, tal como mostra a Fig.9.5, que limita os materiais apresentados na Fig.9.3 aos materiais com temperatura de fusão entre 40 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta figura mostra também os materiais compósitos mais relevantes da literatura e ainda os materiais desenvolvidos no âmbito desta dissertação. Neste contexto, há a salientar que apesar de existirem na literatura compósitos com maior potência de descarga, cerca de uma ordem de grandeza superior à dos compósitos desenvolvidos, Tabela 9.1, os compósitos da literatura não cumprem com os requisitos da aplicação uma vez que necessitam de maiores teores de fase condutora, sacrificando o calor latente do material.

Tal como já foi discutido no capítulo anterior, os ganhos apresentados pelos compósitos desenvolvidos devem-se à organização microestrutural das partículas

condutoras. No entanto, a maior potência de descarga dos compósitos da literatura [37] deve-se à orientação em paralelo das partículas condutoras, que de acordo com os modelos apresentados no capítulo 3 é a orientação mais favorável para melhorar o desempenho térmico dos compósitos.

Tabela 9.1 - Resumo dos materiais compósitos apresentados na literatura com capacidade de serem usados em aplicações com requisitos de tempo de resposta.

PCM	Fase condutora	% CF	$T_f / ^\circ\text{C}$	$k / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	$\lambda / \text{J g}^{-1}$	Ref.
Parafina	Grafite		55	16.6	789	185	[37]
		8	54	10	1004	144	[49]
		17	54	35	1121	130	[49]
		26	54	66	1238	126	[49]
	Nanofibras de carbono	30	67	3	1160	150	[89]

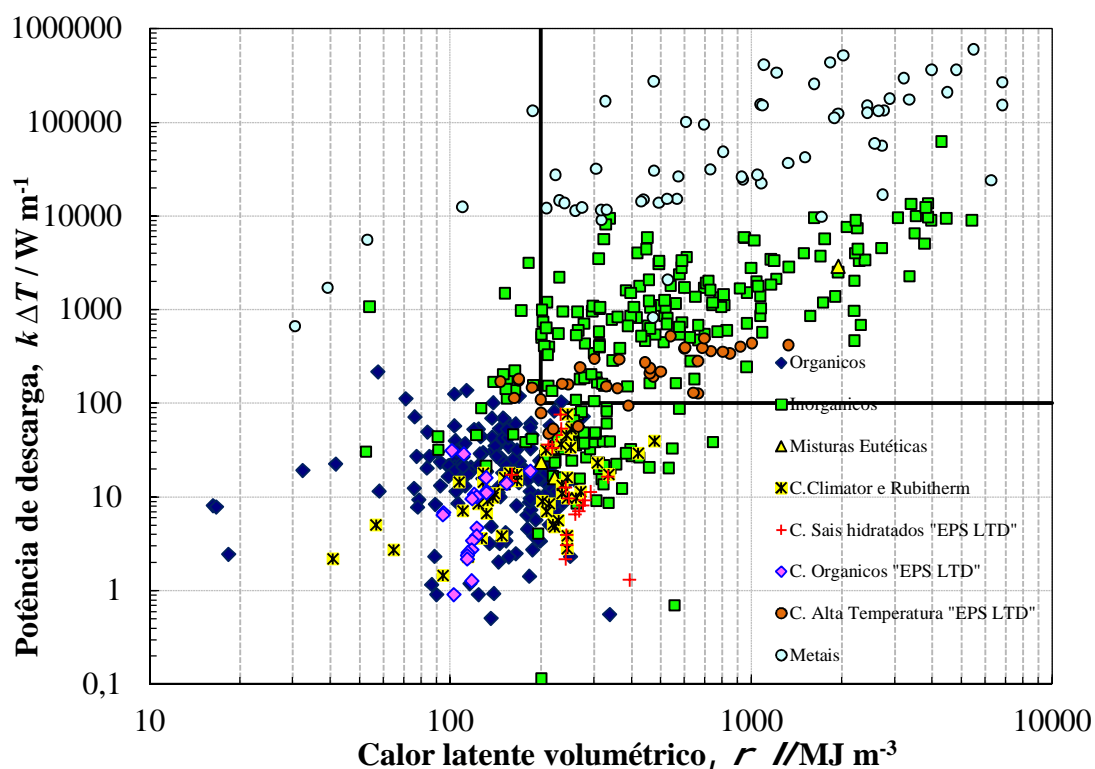


Fig.9.4 – Potência de descarga em função da densidade energética, com destaque para a região enquadrada com a aplicação.

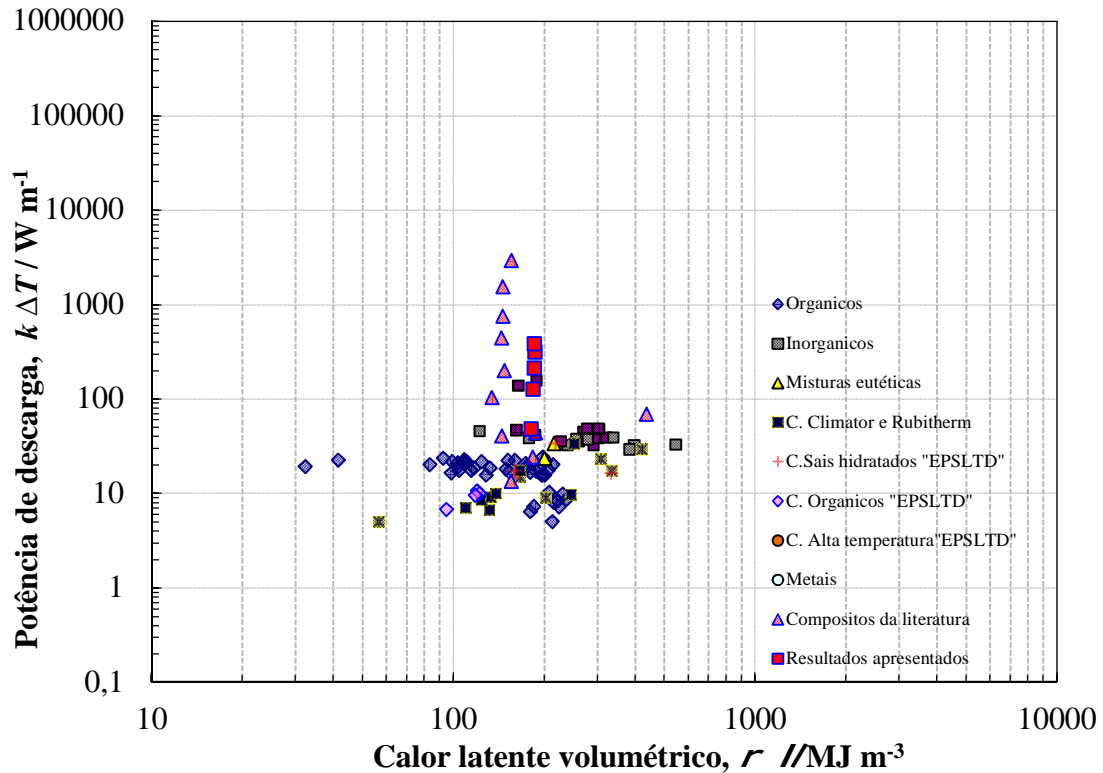


Fig.9.5 – Representação da potência de descarga em função da densidade energética, para várias famílias de PCM, com temperatura de fusão do entre 40-60 °C.

9.1.3 Caso III - Aplicações com requisitos de tempo de resposta

Para além de aplicações relacionadas com a acumulação de energia, os PCM têm também sido associados a aplicações no campo da eletrónica onde se pretende que a velocidade de dissipação de energia seja elevada de forma a minimizar o tempo de resposta [161, 162]. Este enquadramento sugere que os materiais a ter em consideração, para além de necessitarem de uma elevada capacidade de armazenar energia, devem ter elevada capacidade de a dissipar, estando inerente a este requisito uma elevada difusividade térmica.

Os requisitos deste tipo de aplicações são idênticos aos apresentados na secção anterior, contudo neste caso serão combinados de forma a dar ênfase à contribuição dos parâmetros físicos que controlam a velocidade de dissipação de energia, ou seja, destacar a maior contribuição da difusividade térmica do PCM, α , e também do contributo relativo entre o calor sensível e o calor latente do material, ou seja o número de Stefan, ϕ . Assim, a (9.2) pode ser reescrita como

$$\frac{X^2}{2t} = \alpha\phi \quad (9.4)$$

sendo $\alpha\phi = k\Delta T/(\rho\lambda)$ o critério de seleção inerente a este tipo de aplicações. Aplicando logaritmos, a equação anterior fica

$$\log(\alpha) = -\log(\phi) + \log\left(\frac{X^2}{2t}\right) \quad (9.5)$$

À semelhança do estudo de caso II, a equação (9.5) foi usada para combinar as propriedades físicas de PCM em diferentes condições de descarga, tendo em vista aplicações com requisitos ao nível do tempo de resposta, Fig.9.6.

Num cenário real, pode admitir-se um processador típico com 0,1-10 cm² de área, temperatura máxima de 50-100 °C e uma potência dissipada até 10 W [161-163]. Considerando tempos de dissipação inferiores a 10 s, usando uma placa de PCM com 0,5 cm de espessura, o critério de qualidade fica $X^2/(2t) = \alpha\phi = k\Delta T/(\rho\lambda) > 10^{-6}$. Mais uma vez, os requisitos são cumpridos por sais inorgânicos hidratados e metais, cujo enquadramento é desajustado uma vez que a sua temperatura de fusão se desenquadra da gama de temperaturas impostas pela aplicação (50-100 °C), Fig.9.7. Esta figura destaca ainda que apenas alguns materiais compósitos recentemente desenvolvidos [37, 50, 57, 89, 164, 165], e os compósitos apresentados no capítulo 8 cumprem os requisitos impostos pela aplicação, realçando uma vez mais não só os ganhos conseguidos ao nível do desempenho térmico dos compósitos, mas também os contributos da presente dissertação na superação das limitações cinéticas dos PCM.

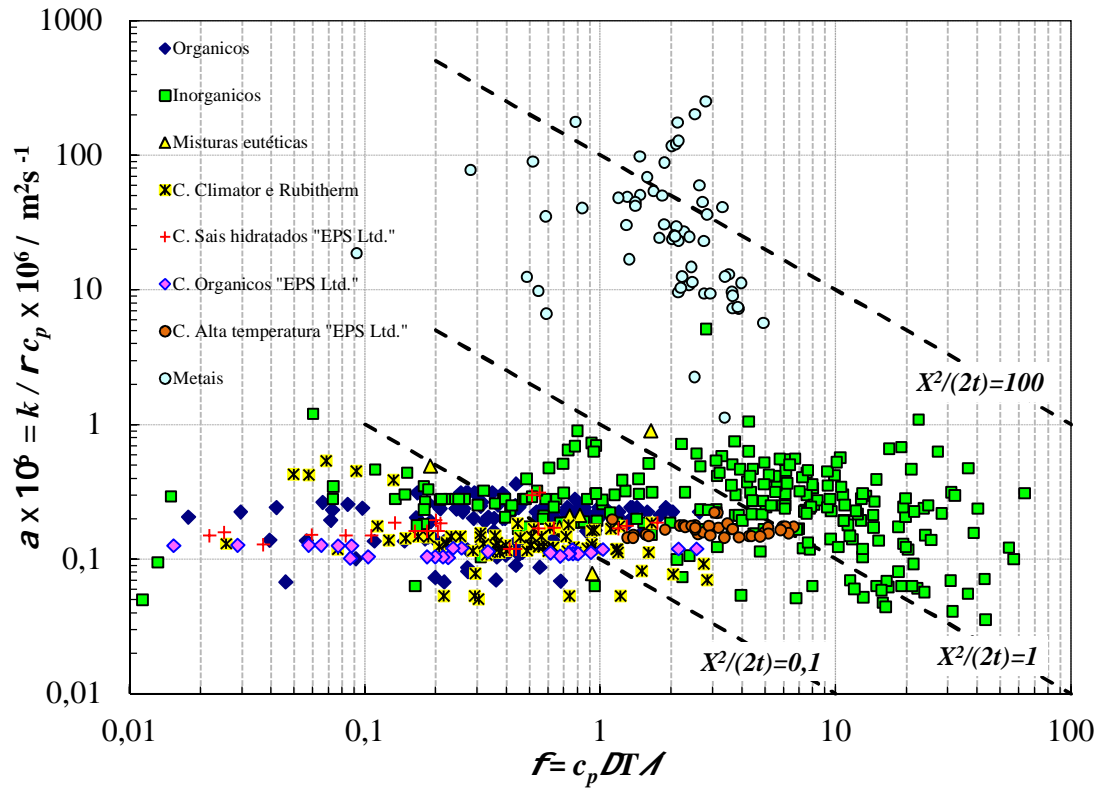


Fig.9.6 – Fator de descarga em função do número de Stefan para várias famílias de PCM e $X^2/(2t) = 0,1;1;100$.

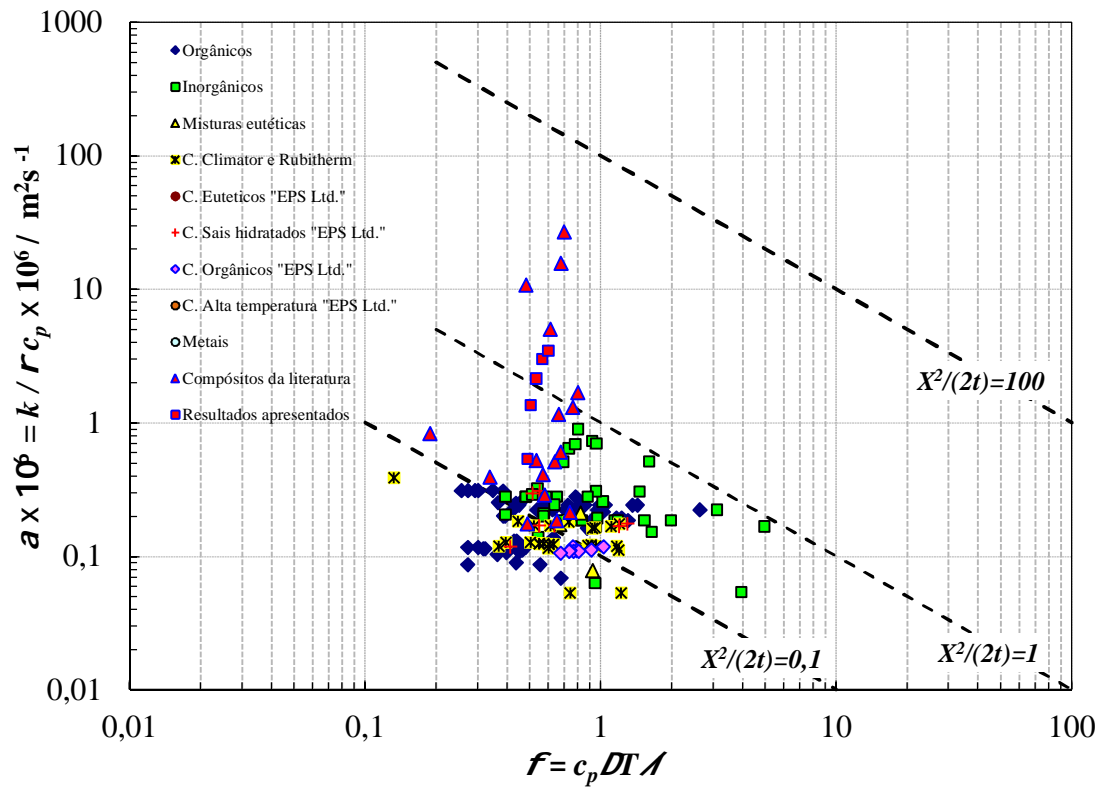


Fig.9.7 - Fator de descarga em função do número de Stefan para várias famílias de PCM, num intervalo de temperaturas de fusão de 50 a 100 °C.

9.2. Conclusões

A metodologia de seleção de materiais utilizada nos estudos de caso apresentados permite enquadrar não só os PCM disponíveis no mercado, como também os desenvolvidos em atividades de investigação, com os requisitos impostos por aplicações representativas. Assim, tendo em conta o desempenho dos compósitos desenvolvidos e o seu correspondente enquadramento com os estudos de caso apresentados, conclui-se que foi conseguido o objetivo de superar as limitações cinéticas dos PCM com base em compósitos, uma vez que o seu potencial se destaca em aplicações com requisitos de potência e de tempo de resposta, fatores intimamente ligados à cinética do processo de transferência de energia no PCM.

10. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O desenvolvimento do programa de trabalhos confirmou a oportunidade dos principais objetivos e deu origem a alguns conceitos inovadores de auto-organização microestrutural da fase condutora em materiais compósitos para acumulação de calor ou frio por mudança de fase. Os resultados obtidos garantem melhorias de condutividade térmica de cerca de uma ordem de grandeza com baixos teores de fase condutora, com estabilização de forma, adequada estabilidade microestrutural a ciclos de carga/descarga, sem prejuízo significativo para o calor latente.

Foram desenvolvidos algoritmos numéricos (baseados no método de diferenças finitas) utilizados para descrever a cinética da solidificação de PCM em geometria plana e esférica, tendo em consideração possíveis resistências à condução de calor no PCM solidificado e na parede do reservatório e ainda a transferência de calor para o fluido circundante. A normalização das escalas de distância e de temperatura garantem estabilidade dos códigos numéricos e rápida convergência com tempos de computação inferiores a 1 min. A convergência foi verificada por variação das escalas de distância e tempo, em gamas muito alargadas (várias ordens de grandeza), sendo confirmada por comparação com soluções analíticas disponíveis para os casos mais simples de geometria planar e por confronto com soluções obtidas por métodos alternativos (*Space Grid method*).

As soluções numéricas serviram para estabelecer a aplicabilidade de soluções simples, derivadas para condições quase estacionárias, dando origem a um critério de validação com base na razão entre calor sensível e calor latente, i.e., $\phi = |\Delta T| c_p / \lambda < 0,1$. Esta condição é satisfeita pela maioria dos PCM orgânicos com diferenças de temperatura de algumas dezenas de °C. Em condições de controlo misto, a validade das soluções quase estacionárias pode ser alargada até condições em que o calor sensível se aproxima do calor latente ($\phi < 1$).

Foram desenvolvidos conceitos de compósitos com organização tridimensional da fase condutora, para otimização da condutividade térmica. Os modelos físicos propostos correspondem a modelos de tipo núcleo-casca (*core-shell* na designação inglesa), sendo baseados numa geometria ideal de núcleos em forma de cubo. Esta geometria tornou possível a obtenção de soluções relativamente simples para a dependência das propriedades de transporte em função do teor da fase condutora e também é adequada para

analisar os ganhos esperados mediante orientação preferencial quando a fase condutora apresenta elevada anisotropia.

Embora seja problemático o processamento de materiais compósitos de tipo núcleo-casca com geometria cúbica, esses modelos são uma razoável aproximação para o desenvolvimento de compósitos com núcleos de forma aproximadamente esférica. Esta geometria permitiu o desenvolvimento de metodologias de processamento à base de emulsificações de suspensões em meio aquoso com dispersão de gotículas de fase orgânica. Os compósitos grafite-parafina constituem o exemplo mais notável pela combinação de simplicidade e flexibilidade de processamento, com elevados ganhos de condutividade térmica, ultrapassando 1 ordem de grandeza com teores de fase condutora inferiores a 10 % (v/v). Para tal contribuiu a orientação preferencial das partículas de grafite, segundo a direção de mais elevada condutividade, resultante da auto-organização em suspensões emulsificadas.

Além do processamento direto de compósitos grafite-parafina, a emulsificação de suspensões de partículas de fase condutora permitiu o desenvolvimento de microestruturas celulares de elevada porosidade, para posterior impregnação com materiais de mudança de fase. Esta abordagem foi utilizada no processamento de cerâmicos celulares à base de um material de condutividade térmica relativamente elevada (alumina) e no processamento de microestruturas celulares de grafite, consolidadas com amido e sujeitas a vaporização da parafina.

A preparação de cerâmicos celulares recorreu à emulsificação de parafina fundida em suspensões aquosas cerâmicas. A versatilidade do método centra-se na emulsificação acima da temperatura de fusão da parafina e secagem abaixo do ponto de fusão, após a solidificação da parafina, para evitar a coalescência das gotas da fase dispersa (parafina). A utilização de colagénio permitiu a consolidação do esqueleto cerâmico antes da eliminação da parafina e sinterização do esqueleto resultante. Os estudos de outros parâmetros de processamento (viscosidade da fase contínua e teor de colagénio) também contribuíram para o controlo microestrutural e propriedades resultantes, incluindo porosidade aberta e fechada, distribuição de tamanhos de cavidades celulares, percolação e resistência à compressão.

Os cerâmicos celulares acima mencionados foram testados como microestruturas condutoras impregnadas com parafina destinados à acumulação de calor, ou com uma

solução de colagénio (gelatina) para acumulação de frio. Os resultados confirmaram a aplicabilidade na acumulação de calor, mantendo estabilidade a ciclos de carga/descarga de calor latente após várias dezenas de ciclos térmicos. Pelo contrário, os testes cíclicos de congelamento/fusão de gelatina originaram fratura do esqueleto cerâmico celular durante os ciclos iniciais, provavelmente pela considerável expansão durante a solidificação.

A utilização de grafite como fase condutora em aplicações de armazenamento de frio foi inicialmente implementada na forma de dispersão aleatória em meio aquoso contendo colagénio. Demonstrou-se que a utilização de colagénio promove a dispersão, impede a sedimentação mediante gelificação e garante manutenção de forma e estabilidade após um elevado número de ciclos de carga/descarga de calor latente. Contudo, os ganhos de condutividade são limitados porque a dispersão aleatória é pouco eficaz para tirar partido de pequenas frações de fase condutora. Numa fase posterior, recorreu-se à preparação de microestruturas de grafite celular, impregnando-as com uma solução de colagénio. Este procedimento originou resultados muito promissores, combinando os esperados ganhos de condutividade térmica e a boa estabilidade a ciclos de carga/descarga de calor latente. Nestes casos, a cinética de carga/descarga de calor latente pode ser determinada por limitações na transferência de calor na interface entre o material de mudança de fase e o meio circundante (p.e. ar em convecção natural ou com escoamento em regime laminar).

A metodologia de seleção de materiais utilizada nos estudos de caso apresentados permite enquadrar não só os PCM disponíveis no mercado, como também os desenvolvidos em atividades de investigação, com os requisitos impostos por aplicações representativas.

O presente trabalho também suscitou novos temas para investigação em materiais de mudança de fase para acumulação de frio ou calor, tais como:

- i) estender os modelos de transferência de calor à geometria cilíndrica;
- ii) outros compósitos à base de material de mudança de fase contendo uma fase de elevada condutividade térmica (p.e. SiC, AlN, nanotubos de carbono,...) com microestrutura organizada;
- iii) emulsões para armazenamento de frio sem expansão ou contração significativa, compensando a expansão na solidificação da água com a correspondente contração na solidificação da fase orgânica;

iv) compósitos com estabilização de forma e modificação superficial para superar limitações nos coeficientes de transferência de calor para o fluido circundante.

Referências

- [1] Zalba B, Marin JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*. 2003;23:251-83.
- [2] Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sust Energ Rev*. 2009;13:318-45.
- [3] Sharma SD, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: A review. *International Journal of Green Energy*. 2005;2:1-56.
- [4] Regin AF, Solanki SC, Saini JS. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renew Sust Energ Rev*. 2008;12:2438-58.
- [5] Abhat A. Low-Temperature Latent-Heat Thermal-Energy Storage - Heat-Storage Materials. *Solar Energy*. 1983;30:313-32.
- [6] Agyenim F, Hewitt N, Eames P, Smyth M. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renew Sust Energ Rev*. 2010;14:13.
- [7] Delgado M, Lazaro A, Mazo J, Maria Marin J, Zalba B. Experimental analysis of a microencapsulated PCM slurry as thermal storage system and as heat transfer fluid in laminar flow. *Applied Thermal Engineering*. 2012;36:370-7.
- [8] Delgado M, Lazaro A, Mazo J, Zalba B. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications. *Renew Sust Energ Rev*. 2012;16:253-73.
- [9] Guenther E, Huang L, Mehling H, Doetsch C. Subcooling in PCM emulsions - Part 2: Interpretation in terms of nucleation theory. *Thermochimica Acta*. 2011;522:199-204.
- [10] Guenther E, Schmid T, Mehling H, Hiebler S, Huang L. Subcooling in hexadecane emulsions. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 2010;33:1605-11.
- [11] Huang L, Doetsch C, Pollerberg C. Low temperature paraffin phase change emulsions. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 2010;33:1583-9.
- [12] Huang L, Guenther E, Doetsch C, Mehling H. Subcooling in PCM emulsions-Part 1: Experimental. *Thermochimica Acta*. 2010;509:93-9.
- [13] Huang L, Noeres P, Petermann M, Doetsch C. Experimental study on heat capacity of paraffin/water phase change emulsion. *Energy Conversion and Management*. 2010;51:1264-9.
- [14] Huang L, Petermann M, Doetsch C. Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications. *Energy*. 2009;34:1145-55.
- [15] Inaba H. New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids. *Int J Therm Sci*. 2000;39:991-1003.
- [16] Jerbi S, Delahaye A, Oignet J, Fournaison L, Haberschill P. Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 2013;36:1294-301.
- [17] Kousksou T, El Rhafiki T, Jamil A, Bruel P, Zeraoui Y. PCMs inside emulsions: Some specific aspects related to DSC (differential scanning calorimeter)-like configurations. *Energy*. 2013;56:175-83.

- [18] Trinquet F, Karim L, Lefebvre G, Royon L. MECHANICAL PROPERTIES AND MELTING HEAT TRANSFER CHARACTERISTICS OF SHAPE-STABILIZED PARAFFIN SLURRY. *Experimental Heat Transfer*. 2014;27:1-13.
- [19] Yang R, Xu H, Zhang YP. Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003;80:405-16.
- [20] Youssef Z, Delahaye A, Huang L, Trinquet F, Fournaison L, Pollerberg C, et al. State of the art on phase change material slurries. *Energy Conversion and Management*. 2013;65:120-32.
- [21] Kuznik F, David D, Johannes K, Roux J-J. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renew Sust Energ Rev*. 2011;15:379-91.
- [22] Hadjieva M, Kanev S, Argirov J. Thermophysical Properties of Some Paraffins Applicable to Thermal-Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1992;27:181-7.
- [23] Jegadheeswaran S, Pohekar SD. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renew Sust Energ Rev*. 2009;13:2225-44.
- [24] Diaconua BM, Varga S, Oliveira AC. Numerical simulation of a solar-assisted ejector air conditioning system with cold storage. *Energy*. 2011;36:1280-91.
- [25] Muthusivagami RM, Velraj R, Sethumadhavan R. Solar cookers with and without thermal storage-A review. *Renew Sust Energ Rev*. 2010;14:691-701.
- [26] Fan L, Khodadadi JM. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:24-46.
- [27] Shukla A, Buddhi D, Sawhney RL. Solar water heaters with phase change material thermal energy storage medium: A review. *Renew Sust Energ Rev*. 2009;13:2119-25.
- [28] Li G, Hwang Y, Radermacher R, Chun H-H. Review of cold storage materials for subzero applications. *Energy*. 2013;51:1-17.
- [29] Cabeza LF, Illa J, Roca J, Badia F, Mehling H, Hiebler S, et al. Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 degrees C temperature range. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*. 2001;52:140-6.
- [30] Cabeza LF, Illa J, Roca J, Badia F, Mehling H, Hiebler S, et al. Middle term immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 degrees C temperature range. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*. 2001;52:748-54.
- [31] Cabeza LF, Badia F, Illa J, Roca J, Mehling H, Ziegler F. Corrosion experiments on salt hydrates used as phase change materials in cold storage. IEA ECES IA Annex 17 Kick-off Workshop, Lleida (Spain). 2001.
- [32] Gibbs BM, Hasnain SM. DSC study of technical grade phase change heat storage materials for solar heating applications Proceedings of the 1995 ASME/JSME/JSEJ International Solar Energy Conference 1995.
- [33] Ettouney H, Alatiqi I, Al-Sahali M, Al-Hajirie K. Heat transfer enhancement in energy storage in spherical capsules filled with paraffin wax and metal beads. *Energy Conversion and Management*. 2006;47:211-28.
- [34] Alkan C, Sari A, Karaipekli A, Uzun O. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009;93:143-7.

- [35] Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*. 2009;115:846-50.
- [36] Xiangfa Z, Hanning X, Changrui Z, Yonggang J. Preparation and thermal properties of paraffin/porous silica ceramic composite. *Composites Science and Technology*. 2009;69:1246-9.
- [37] Mills A, Farid M, Selman JR, Al-Hallaj S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. *Applied Thermal Engineering*. 2006;26:1652-61.
- [38] Sari A, Karaipekli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;109:459-64.
- [39] Fukai J, Kanou M, Kodama Y, Miyatake O. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers. *Energy Conversion and Management*. 2000;41:1543-56.
- [40] Zeng JL, Liu YY, Cao ZX, Zhang J, Zhang ZH, Sun LX, et al. Thermal conductivity enhancement of MWNTs on the PANI/tetradecanol form-stable PCM. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;91:443-6.
- [41] Yavari F, Fard HR, Pashayi K, Rafiee MA, Zamiri A, Yu Z, et al. Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115.
- [42] Zeng J-L, Zhu F-R, Yu S-B, Zhu L, Cao Z, Sun L-X, et al. Effects of copper nanowires on the properties of an organic phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012;105.
- [43] <http://sinomine2000.en.alibaba.com/>. Evergreen Industry Co., Ltd. Liaoning 2012.
- [44] Sari A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*. 2007;27:1271-7.
- [45] Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation. *Carbon*. 2005;43:3.
- [46] Cheng WL, Zhang RM, Xie K, Liu N, Wang J. Heat conduction enhanced shape-stabilized paraffin/HDPE composite PCMs by graphite addition: Preparation and thermal properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:1636-42.
- [47] Cui Y, Liu C, Hu S, Yu X. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2011;95:1208-12.
- [48] Song J-l, Guo Q-g, Zhong Y-j, Gao X-q, Feng Z-h, Fan Z, et al. Thermophysical properties of high-density graphite foams and their paraffin composites. *New Carbon Mater*. 2012;27:27-34.
- [49] Zhong Y, Guo Q, Li S, Shi J, Liu L. Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:1011-4.
- [50] Zhong Y, Li S, Wei X, Liu Z, Guo Q, Shi J, et al. Heat transfer enhancement of paraffin wax using compressed expanded natural graphite for thermal energy storage. *Carbon*. 2010;48.
- [51] Fang GY, Li H, Chen Z, Liu X. Preparation and characterization of flame retardant n-hexadecane/silicon dioxide composites as thermal energy storage materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181:1004-9.

- [52] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications. *Renewable Energy*. 2007;32:2201-10.
- [53] Karaipekli A, Sari A. Capric–myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy*. 2008;33:2099-605.
- [54] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K. Thermal Characteristics of Paraffin/Expanded Perlite Composite for Latent Heat Thermal Energy Storage. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2009;31:814-23.
- [55] Sari A, Karaipekli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009;93:571-6.
- [56] Sari A, Karaipekli A, Kaygusuz K. Fatty acid/expanded graphite composites as phase change material for latent heat thermal energy storage. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2008;30:464-74.
- [57] Sari A, Alkan C, Karaipekli A. Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage. *Applied Energy*. 2010;87:1529-34.
- [58] Kim S, Drza LT. High latent heat storage and high thermal conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009;93:136-42.
- [59] Wang WL, Yang XX, Fang YT, Ding J, Yan JY. Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using beta-Aluminum nitride. *Applied Energy*. 2009;86:1196-200.
- [60] Mettawee ES, Assassa GMR. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*. 2007;81:839-45.
- [61] Oya T, Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. Phase change composite based on porous nickel and erythritol. *Applied Thermal Engineering*. 2012;40.
- [62] Wang J, Xie H, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*. 2009;488:39-42.
- [63] Vitorino N, Abrantes JCC, Frade JR. Gelled graphite/gelatin composites for latent heat cold storage. *Applied Energy*. 2013;104:890-7.
- [64] Vitorino N, Abrantes JCC, Frade J. Cellular PCM/graphite composites with improved thermal and electrical response. *Materials Letters*. 2013;92:100-3.
- [65] Crank J. *Free and Moving Boundary Problems*. Oxford: Clarendon Press; 1984.
- [66] Veerappan M, Kalaiselvam S, Iniyar S, Goic R. Phase change characteristic study of spherical PCMs in solar energy storage. *Solar Energy*. 2009;83:1245-52.
- [67] Guo CX, Zhang WJ. Numerical simulation and parametric study on new type of high temperature latent heat thermal energy storage system. *Energy Conversion and Management*. 2008;49:919-27.
- [68] Ismail KAR, Henriquez JR, da Silva TM. A parametric study on ice formation inside a spherical capsule. *Int J Therm Sci*. 2003;42:881-7.
- [69] Ashby MF. *Materials Selection in Mechanical Design*. Third Edition ed: Elsevier 2005.
- [70] Duan Q, Tan FL, Leong KC. A numerical study of solidification of n-hexadecane based on the enthalpy formulation. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002;120.
- [71] Dutil Y, Rousse DR, Ben Salah N, Lassue S, Zalewski L. A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations. *Renew Sust Energ Rev*. 2011;15.

- [72] Caldwell J, Kwan YY. A brief review of several numerical methods for one-dimensional Stefan problems. *Thermal Science*. 2009;13:61-72.
- [73] Assis E, Katsman L, Ziskind G, Letan R. Numerical and experimental study of melting in a spherical shell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2007;50:1790-804.
- [74] Sadoun N, Si-Ahmed E-K, Colinet P, Legrand J. On the boundary immobilization and variable space grid methods for transient heat conduction problems with phase change: Discussion and refinement. *Comptes Rendus Mecanique*. 2012;340.
- [75] Savovic S, Caldwell J. Numerical solution of Stefan problem with time-dependent boundary conditions by variable space grid method. *Thermal Science*. 2009;13:165-74.
- [76] Vitorino N, Abrantes JCC, Frade J. Numerical solutions for mixed controlled solidification of phase change materials. *International Journal of heat and Mass Transfer*. 2010;53:5335-42.
- [77] Shyy W, Rao MM, Udaykumar HS. Scaling procedure and finite volume computations of phase-change problems with convection. *Engineering Analysis with Boundary Elements*. 1995;16:123-47.
- [78] Verma P, Varun, Singal SK. Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material. *Renew Sust Energ Rev*. 2008;12:999-1031.
- [79] Chitame C, McLachlan DS, Sauti G. ac and dc percolative conductivity of magnetite-cellulose acetate composites. *Physical Review B*. 2007;75:13.
- [80] McLachlan DS, Cai KF, Sauti G. AC and DC conductivity based microstructural characterization of composites. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*. 2002;21:1102-9.
- [81] Incropera FP, DeWitt DP. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. 4ª edição ed. Rio de Janeiro: LTC; 1998.
- [82] Cabeza LF, Mehling H, Hiebler S, Ziegler F. Heat transfer enhancement in water used as PCM in thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*. 2002;22:10.
- [83] Hughes SW. Archimedes revisited: a faster, better, cheaper method of accurately measuring the volume of small objects. *Physics Education*. 2005;40:6.
- [84] Richard CB, Charles AE, W. S. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films* 1992.
- [85] Underwood EE. *Quantitative Stereology*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company; 1970.
- [86] Abrantes JCC. *Esterologia*. Software Package, UIDM/IPVC. 2001.
- [87] Lisunova MO, Lebovka NI, Melezhyk EV, Boiko YP. Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;299:740-6.
- [88] Wang WL, Yang XX, Fang YT, Ding J, Yan JY. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage. *Applied Energy*. 2009;86:1479-83.
- [89] Elgafy A, Lafdi K. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials. *Carbon*. 2005;43:3067-74.
- [90] Chen SL, Chen CL, Tin CC, Lee TS, Ke MC. An experimental investigation of cold storage in an encapsulated thermal storage tank. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2000;23:133-44.
- [91] Toft O, Rouquerol J. *Sample Controlled thermal Analysis*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2003.

- [92] Wen R, Ke K, Wang Y, Yang W, Xie BH, Yang MB. Interfacial Interaction of Polyvinylidene Fluoride/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites: A Rheological Study. *J Appl Polym Sci*. 2011;121:3041-6.
- [93] Abrantes JCC. Sensores de oxigénio à base de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3+\delta}$: Efeitos microestruturais e comportamento transiente: University of Aveiro 2000.
- [94] Boukamp BA. A Non Linear Squares Least Fit Procedure for Analyzis of Immitance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ionics*. 1986;20:31-44.
- [95] Gabrieli C. Electrical impedance spectroscopy, principles, instrumentation, and applications. New York: Marcel Dekker; 1995.
- [96] Abrantes JCC, Frade J. ISA - Impedance Spectroscopy Analyser. Software Package. 2001.
- [97] Moreira EA, Coury JR. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2004;21:23-33.
- [98] Tolosa L-I, Forgiarini A, Moreno P, Salager J-L. Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsion Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant–Oil Water Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45:3810-4.
- [99] Taguchi G. Taguchi Methods, Orthogonal Arrays and Linear Graphs. Dearborn, MI, USA: American Supplier Institute; 1987.
- [100] Xia L, Zhang P, Wang RZ. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. *Carbon*. 2010;48:2538-48.
- [101] Draper NR, Smith H. Applied Regression Analysis 3rd ed. New York: Wiley Series in Probability and Statistics; 1998.
- [102] Barg S, de Moraes EG, Koch D, Grathwohl G. New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES). *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29:2439-46.
- [103] Taherian AR, Fustier P, Ramaswamy HS. Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions. *Journal of Food Engineering*. 2006;77:687-96.
- [104] Yusoff A, Murray BS. Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*. 2011;25:42-55.
- [105] Buerschaper RA. Thermal and Electrical Conductivity of Graphite and Carbon at Low Temperatures. *Journal of Applied Physics*. 1944;15:452-4.
- [106] Acchar W, Ramalho EG, Souza FBM, Torquato WL, Rodrigues VP, Innocentini MDM. Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science*. 2008;43:6556-61.
- [107] Guzman IY. Certain principles of formation of porous ceramic structures: properties and applications: A review. *Glass and Ceramics*. 2003;60:3.
- [108] Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ. Processing routes to macroporous ceramics: A review *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89:11.
- [109] Nettlehip I. Applications of Porous Ceramics. *Key Engineering Materials*. 1996;122:19.
- [110] Peng HX, Fan Z, Evans JRG. Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam. *Ceramics International*. 2000;26:887-95.
- [111] Hueppmeier J, Barg S, Baune M, Koch D, Grathwohl G, Thoming J. Oxygen feed membranes in autothermal steam-reformers - A robust temperature control. *Fuel*. 2010;89:1257-64.

- [112] Han YS, Li JB, Chen YJ. Fabrication of bimodal porous alumina ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2003;38:373-9.
- [113] Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ. Processing routes to macroporous ceramics: A review. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89:1771-89.
- [114] Guzman IY. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review). *Glass and Ceramics*. 2003;60:280-3.
- [115] Sheppard L. Porous ceramics: Processing and applications. In: *International Forum for Materials Engineering*. Sanjo Tsubame (IFMEST)1992. p. 3-23.
- [116] Kelly A. Why engineer porous materials? *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2006;364:5-14.
- [117] Nettleship I. Applications of Porous Ceramics. *Key Engineering Materials*. 1996;122-124:305-24.
- [118] Colombo P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. 2006;364:109-24.
- [119] Mohd AA, Muhamad N, Hongb LC. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of materials processing technology*. 2008;207:4.
- [120] Montanaro L, Jorand Y, Fantozzi G, Negro A. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998;18:1339-50.
- [121] Bao X, Nangrejo MR, Edirisinghe MJ. Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions. *Journal of Materials Science*. 2000;35:4365-72.
- [122] Bartuli C, Bemporad E, Tulliani JM, Tirillo J, Pulci G, Sebastiani M. Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: Characterization and modeling. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29:2979-89.
- [123] Luyten J, Mullens S, Cooymans J, De Wilde AM, Thijs I, Kemps R. Different methods to synthesize ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29:829-32.
- [124] Sepulveda P, Binner JGP. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19:2059-66.
- [125] Yu J, Sun X, Li Q, Li X. Preparation of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic foams with adjustable cell structure by centrifugal slip casting. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2008;476:274-80.
- [126] Olijve JH, Bouwstra JB, Wolf FA, Werten MWT, Wisselink HW, Wind RD, et al. Oil in water emulsion stabilized with recombinant collagen-like material
US Patent nº US6,645,712 B1.
- [127] Taylor GI. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc Roy Soc Lond, Ser A*,. 1934;146(858):501–23.
- [128] Nor MAAM, Hong LC, Ahmad ZA, Akil HM. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;207:235-9.
- [129] Wang JF, Xie HQ, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*. 2009;488:39-42.
- [130] Hawlader MNA, Wahed MA. Analyses of ice slurry formation using direct contact heat transfer. *Applied Energy*. 2009;86:1170-8.

- [131] Hsiao M-J, Kuo Y-F, Shen C-C, Cheng C-H, Chen S-L. Performance enhancement of a heat pump system with ice storage subcooler. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 2010;33:251-8.
- [132] Lu W, Tassou SA. Experimental study of the thermal characteristics of phase change slurries for active cooling. *Applied Energy*. 2012;91:366-74.
- [133] Jeong H-K, Lee YP, Jin MH, Kim ES, Bae JJ, Lee YH. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. 2009;470:255-8.
- [134] Hontorialucas C, Lopezpeinado AJ, Lopezgonzalez JDD, Rojascervantes ML, Martinaranda RM. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides - physical and chemical characterization. *Carbon*. 1995;33:1585-92.
- [135] Abe Y, Krimm S. Normal vibrations of crystalline polyglycine-I. *Biopolymers*. 1972;11:1817-&.
- [136] Jakobsen RJ, Brown LL, Hutson TB, Fink DJ, Veis A. Intermolecular interactions in collagen self-assembly as revealed by Fourier-transform Infrared-spectroscopy. *Science*. 1983;220:1288-90.
- [137] Sai KP, Babu M. Studies on Rana tigerina skin collagen. *Comparative Biochemistry and Physiology B-Biochemistry & Molecular Biology*. 2001;128:81-90.
- [138] Bodzenta J, Mazur J, Kázmierczak-Balata A. Thermal properties of compressed expanded graphite: photothermal measurements. *Applied Physics B*. 2011;105:623-30.
- [139] Gabuda SP, Gaidash AA, Drebuschak VA, Kozlova SG. Physical properties and structure of bound water in collagen-type fibrillar proteins as studied by scanning calorimetry. *JETP Letters*. 2005;82:6.
- [140] Samouillan V, Delaunay F, Dandurand J, Merbahi N, Gardou JP, Yousfi M, et al. The use of thermal techniques for the characterization and selection of natural biomaterials. *J Funct Biomater*. 2011;2:230-48.
- [141] Frade JR, Cable M. Numerical Solutions for Mixed Control of Powder Reaction for Spherical, Cylindrical, or Planar Particles. *Journal of American Ceramic Society*. 1995;1:90-6.
- [142] Banerjee S, Chakravorty D. Impedance of metal-gel derived film interface. *Japanese Journal of Applied Physics Part I*. 1997;36:7329-33.
- [143] Cheng W-l, Zhang R-m, Xie K, Liu N, Wang J. Heat conduction enhanced shape-stabilized paraffin/HDPE composite PCMs by graphite addition: Preparation and thermal properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:1636-42.
- [144] Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties. *Carbon*. 2000;38:953-73.
- [145] <http://qdhgsky.en.alibaba.com/>. Qingdao Highsky International Trade Co., Ltd. Qingdao2013.
- [146] <http://hbjjcarbon.en.alibaba.com/>. Hebei Jujie Carbon Trade Co., Ltd. Shijiazhuang2013.
- [147] Xiao X, Zhang P, Li M. Thermal characterization of nitrates and nitrates/expanded graphite mixture phase change materials for solar energy storage. *Energy Conversion and Management*. 2013;73:86-94.
- [148] Ford W. Method of making cellular refractory thermal insulating material. US patent 3121050.
- [149] Gallego NC, Klett J. Carbon foams for thermal management. *Carbon*. 2004;41:1461-6.

- [150] Song J, Guo Q, Zhong Y, Gao X, Feng Z, Fan Z, et al. Thermophysical properties of high-density graphite foams and their paraffin composites. *New Carbon Mat.* 2012;27:27-34.
- [151] Dincer I, Genceli OF. Determination of surface heat transfer coefficients from measured temperature data for spherical and cylindrical bodies during cooling. *Heat and Mass Transfer.* 1995;30:225-0.
- [152] Sirisalee P, Ashby MF, Parks GT, Clarkson PJ. Multi-criteria material selection in engineering design. *Advanced Engineering Materials.* 2004;6:84-92.
- [153] Ashby MF, Brechet YJM, Cebon D, Salvo L. Selection strategies for materials and processes. *Materials & Design.* 2004;25:51-67.
- [154] Silva N, Aguiar J, Braganca L, Freire T, Cardoso I. Gypsum plasters for energy conservation 2007.
- [155] Jeong S-G, Jeon J, Seo J, Lee J-H, Kim S. Performance evaluation of the microencapsulated PCM for wood-based flooring application. *Energy Conversion and Management.* 2012;64:516-21.
- [156] Cunha S, Aguiar JB, Ferreira VM, Tadeu A. Influence of Adding Encapsulated Phase Change Materials in Aerial Lime based Mortars. *Progress in Polymers in Concrete.* 2013;687:255-61.
- [157] Silva N, Aguiar JB, Braganca LM, Freire T, Cardoso I. Properties of Gypsum-PCM Based Mortars for Interior Plastering of Construction Systems. In: Marques AT, Silva AF, Baptista APM, Sa C, Alves F, Malheiros LF, et al., editors. *Advanced Materials Forum Iv2008.* p. 913-7.
- [158] Felix MM, Aguiar JB. Study of a Cement Mortar with Incorporation of PCM Microcapsules. *Proceedings of the 6th Asian Symposium on Polymers in Concrete.* 2009:77-81.
- [159] Kaygusuz K, Sari A. High density polyethylene/paraffin composites as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects.* 2007;29:261-70.
- [160] Zhang YP, Lin KP, Yang R, Di HF, Jiang Y. Preparation, thermal performance and application of shape-stabilized PCM in energy efficient buildings. *Energy and Buildings.* 2006;38:1262-9.
- [161] Baby R, Balaji C. Thermal optimization of PCM based pin fin heat sinks: An experimental study. *Applied Thermal Engineering.* 2013;54:65-77.
- [162] Setoh G, Tan FL, Fok SC. Experimental studies on the use of a phase change material for cooling mobile phones. *Int Commun Heat Mass.* 2010;37:1403-10.
- [163] Tan FL, Tso CP. Cooling of mobile electronic devices using phase change materials. *Applied Thermal Engineering.* 2004;24:159-69.
- [164] Zhang Z, Zhang N, Peng J, Fang X, Gao X, Fang Y. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material. *Applied Energy.* 2012;91:426-31.
- [165] Zhao CY, Wu ZG. Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2011;95.